Série B

N° d'ordre : 1

N° de série : 1

N° d'enregistrement
au C.N.R.S :

A.O. 4555

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE BREST

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

ALAIN LE BIHAN

Ingénieur Chimiste ENSCS.

Application de la spectrophotométrie d'absorption atomique à l'étude de la pollution de l'eau de mer par les métaux et les détergents.

Soutenue le 16 Juin 1970 devant la Commission d'Examen.

Mme J. COURTOT-COUPEZ	Président
M. J. LE FLOCH	
M. P. COURTOT	Examinateurs
M. J. GUERCHAIS	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545806_0011

Série B

N° d'ordre : 1

N° de série : 1

N° d'enregistrement
au C.N.R.S :

A.O. 4555

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE BREST

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

ALAIN LE BIHAN

Ingénieur Chimiste ENSCS.

Application de la spectrophotométrie d'absorption atomique à l'étude de la pollution de l'eau de mer par les métaux et les détergents.

Soutenue le 16 Juin 1970 devant la Commission d'Examen.

Mme J. COURTOT-COUPEZ	Président
M. J. LE FLOCH	
M. P. COURTOT	Examinateurs
M. J. GUERCHAIS	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

à mes parents

à ma femme

à mon fils

Madame J. COURTOT-COUPEZ, Maître de Conférences, m'a accueilli dans son Laboratoire de la Faculté des Sciences de Brest. Après m'avoir proposé le sujet de cette thèse, elle en a suivi le développement. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et à la remercier pour l'aide et les précieux conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer.

Je suis très reconnaissant à Monsieur LE FLOCH, Professeur d'Océanographie Physique à la Faculté des Sciences de Rennes, d'avoir accepté de participer à ce jury malgré ses nombreuses occupations.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Monsieur COURTOT et à Monsieur GUERCHAIS, Maîtres de Conférences à la Faculté des Sciences de Brest, qui ont également accepté de faire partie du jury.

Mon travail a été grandement facilité par l'ambiance amicale et l'esprit de collaboration qui règnent tant au Laboratoire que parmi les océanographes de la Faculté des Sciences de Brest; que tous mes collègues reçoivent avec mes remerciements l'assurance de ma sincère amitié.

TABLES DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
I. - METHODES GENERALES DE DOSAGE DES TRACES EN MILIEU MARIN	3
A. Détermination des traces d'éléments minéraux	4
B. Détermination des traces de produits organiques	9
C. Conclusion	13
II. - ETUDE THEORIQUE ELEMENTAIRE ET APPAREILLAGE DE LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE	15
A. Principe	15
B. Appareillage	16
C. Facteurs influençant l'absorption - Interférences ..	20
D. Domaine d'application	22
III. - METHODE DE DOSAGE SIMULTANE DU CUIVRE, DU ZINC ET DU MANGANESE DISSOUS DANS L'EAU DE MER	25
A. Principe et mise au point	25
B. Mode opératoire	30
C. Résultats expérimentaux et précision	31
D. Conclusion	34
IV. - METHODE DE DOSAGE DES TRACES DE DETERGENTS ANIONIQUES DISSOUS	35
A. Principe et mise au point	36
B. Mode opératoire	39
C. Résultats expérimentaux et précision	42
D. Interférences	43
E. Généralisation	45
F. Conclusion	48

Pages

V. - METHODE DE DOSAGE DES TRACES DE DETERGENTS NON-IONIQUES DISSOUS 49

A. Principe et mise au point 50

B. Mode opératoire 53

C. Résultats expérimentaux et précision 55

D. Discussion 56

E. Conclusion 59

CONCLUSION 63

BIBLIOGRAPHIE 65

INTRODUCTION

La nature, le développement et l'importance de la faune et de la flore d'une zone maritime sont fonctions de données physiques caractéristiques de la région (température, profondeur et nature des fonds, courants, etc..) et de la composition chimique de l'eau de mer présente.

Les composés chimiques dissous dans l'eau de mer sont classés en constituants majoritaires et en constituants minoritaires ou traces. Les teneurs des premiers sont telles qu'elles ne varient que faiblement et uniquement en raison des phénomènes naturels. Les constituants minoritaires, souvent très importants sur le plan biologique, se trouvent par contre à des concentrations susceptibles de varier dans des proportions considérables. Les phénomènes naturels interviennent pour une part dans ces variations mais celles-ci proviennent surtout des pollutions localisées (industries diverses) ou généralisées (plomb provenant de la combustion de l'essence par exemple).

Toute pollution peut modifier les échanges entre les êtres vivants et leur environnement. Elle peut aussi bien diminuer,jusqu'à les rendre inexistantes, la faune et la flore présentes, que favoriser le développement de certaines espèces aux dépens des autres, provoquant ainsi un déplacement des différents équilibres.

Il est donc nécessaire, avant d'entreprendre une étude d'intérêt biologique dans une eau de mer, de connaître la pollution du milieu et pour cela de disposer de procédés de dosage des traces de constituants chimiques dissous.

A cet effet, nous avons mis au point des modes opératoires applicables à la détermination du cuivre, du zinc et du manganèse après extraction simultanée, ainsi qu'au dosage d'agents polluants caractéristiques : les détergents, ioniques ou non-ioniques. Nous avons pour cela, développé une méthode générale associant l'extraction par un solvant organique des substances à analyser à la spectrophotométrie d'absorption atomique. Celle-ci permet de doser rapidement avec une grande

sensibilité et un minimum d'interférences de très faibles concentrations en éléments métalliques.

L'exposé de nos résultats est présenté de la façon suivante :

- Rappel des méthodes générales de dosage des traces en milieu marin.
- Etude théorique élémentaire de la spectrophotométrie d'absorption atomique.
- Méthode de dosage simultané du cuivre, du zinc et du manganèse dissous.
- Méthode de dosage des traces de détergents anioniques dissous.
- Méthode de dosage des traces de détergents non-ioniques dissous.

I. - METHODES GENERALES DE DOSAGE DES TRACES EN MILIEU MARIN

L'eau de mer est un milieu complexe dont les constituants peuvent être divisés en deux classes :

les constituants majoritaires (tableau I) dont la concentration demeure sensiblement constante et les constituants minoritaires ou traces qui eux sont présents à des teneurs très variables selon la situation géographique, la faune et la flore locale et la pollution en particulier.

TABLEAU I

Concentration des constituants principaux de l'eau de mer (1)

Espèces	Concentration (g/kg)	Espèces	Concentration (g/kg)
Chlorure	19,353	Bicarbonate	0,142
Sodium	10,76	Bromure	0,067
Sulfate	2,712	Strontium	0,008
Magnésium	1,294	Bore (borate et acide borique)	0,004
Potassium	0,387	Carbone dissous	0,003 (2)

La présence des constituants principaux peut avoir une grande influence sur la mise au point d'une méthode de dosage de traces. En effet, un élément métallique est susceptible de se trouver dans l'eau de mer sous plusieurs formes complexes minérales ou organiques ; il est donc nécessaire d'en tenir compte lors de la mise au point d'un mode opératoire. Nous avons dans ce chapitre passé en

revue les techniques de dosage, applicables à la détermination en milieu marin, des traces d'éléments minéraux et de produits organiques.

A. *Détermination des traces d'éléments minéraux*

1. Cas des éléments métalliques

Les concentrations des éléments à déterminer (tableau II) sont très faibles et, à l'exception des techniques radiochimiques et de quelques méthodes électrochimiques (redissolution anodique par exemple), tous les procédés employés nécessitent une concentration avant réalisation du dosage proprement dit. Cette phase de concentration préalable permet de plus, dans certains cas, la séparation des composés susceptibles d'interférer.

TABLEAU II

Concentration de quelques éléments métalliques à l'état de traces dans l'eau de mer (3)

Eléments	Concentration µg/l	Eléments	Concentration µg/l
Be	0,0006	Ni	2
Cr	0,05	Cu	3
Mn	2	Zn	10
Fe	10	Pb	0,03
Co	0,1		

a) concentration préalable

Cette opération peut être réalisée par coprécipitation, cocristallisation, échange d'ions ou extraction dans un solvant.

La coprécipitation par adsorption est un procédé peu spécifique qui permet la concentration de nombreux éléments. WEST (4) a publié une mise au point concernant les principaux réactifs de coprécipitation et leur utilisation en fonction

des cations étudiés. Parmi ces corps, il faut signaler les hydroxydes d'aluminium et de manganèse et surtout l'hydroxyde de fer qui, formant un colloïde chargé négativement, est très efficace pour la plupart des cations. La coprécipitation est une méthode de concentration peu rapide mais elle permet fréquemment la récupération, avec un rendement supérieur à 95%, d'éléments de teneur inférieure à 0,1 µg/l. En tenant compte du fait qu'il est le plus souvent nécessaire de redissoudre le précipité pour l'analyser, ce procédé fournit une solution environ cent fois plus concentrée que l'échantillon initial.

La cocristallisation. Cette méthode mise au point par WEISS et Coll.(5) utilise les réactifs organiques : bromo-oxine (dibromo-5,7 hydroxy-8 quinoléine), rhodizonate de potassium (sel de l'acide dihydroxy-5,6 cyclohexène-5 tétrone- 1,2, 3,4)ou thionalide (α-mercapto N-(naphtyl-2) acétamide), pour précipiter les éléments à doser par formation de complexes moins solubles dans l'eau que le réactif lui-même. Elle a permis à LAI et Coll. (6) de récupérer vingt-sept éléments à l'état de traces par la thionalide et à PORTMANN et Coll. (7) de déterminer l'arsenic dans l'eau de mer à des concentrations de l'ordre de 2 µg/l. Comme la précipitation, elle est susceptible de multiplier les teneurs initiales par un facteur voisin de cent.

La séparation par échange d'ions. Depuis l'apparition des résines cationiques chélatantes (DOWEX A1, CHELEX 100, etc..), ce procédé a pris une importance considérable dans le domaine de la concentration des traces de cations. RILEY et Coll. (8) ont déterminé dans le cas de la résine CHELEX 100, les conditions opératoires optima, correspondant à la rétention et à l'élution de vingt-neuf éléments dissous dans l'eau de mer. Sur dix-sept métaux, dont le cuivre, le cobalt, le plomb et le manganèse, retenus à 100%,seize sont récupérés en totalité en utilisant divers éluants. Ces méthodes permettent de concentrer des teneurs très faibles (inférieures à 0,1 µg/l). Il est alors nécessaire d'utiliser des échantillons pouvant atteindre 10 litres, ce qui augmente considérablement la durée d'une analyse. Selon le volume de solution utilisé, le facteur de concentration est compris entre cinquante (1 litre) et cinq cents (10 litres).

L'extraction par les solvants. L'extraction par un solvant est une méthode rapide qui peut, comme la précédente, être rendue sélective. Elle présente cepen-

dant l'inconvénient de ne pas pouvoir concentrer dans un rapport supérieur à cent (en général cinquante), ce qui rend déjà très difficile l'analyse de solutions de teneurs de l'ordre de 0,5 µg/l. Parmi les systèmes complexant-solvant organique employés, citons les systèmes dithizone-tétrachlorure de carbone (9), diéthyldithiocarbamate de sodium-méthylisobutylcétone (10), pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium-méthylisobutylcétone (11).

b) Dosage

Les procédés de dosage utilisés couramment pour la détermination des traces d'éléments métalliques dissous dans l'eau de mer sont les méthodes radiochimiques, les méthodes électrochimiques et les méthodes spectroscopiques ; parmi celles-ci, il faut noter la spectrographie, la spectrophotométrie de flamme, la spectrophotométrie d'absorption et la spectrophotométrie d'absorption atomique.

Des techniques radiochimiques particulières ont été employées pour réaliser des analyses sans concentration préalable par RONA et Coll. (12) pour le manganèse et le zinc dissous (activation neutronique) et par CHOW et Coll. (13) pour les traces de plomb (0,08 µg/l) (dilution isotopique).

Les méthodes électrochimiques peuvent, elles aussi, dans certains cas, permettre de déterminer sans concentration des teneurs en éléments réductibles de l'ordre de celles présentes dans l'eau de mer. Ainsi WHITNACK et Coll., après avoir mis au point un dosage du cuivre, du zinc, du plomb et du manganèse par oscillopolarographie (14) nécessitant un enrichissement de l'eau de mer analysée, ont réussi à doser directement le cuivre, le zinc, le plomb et le cadmium par redissolution anodique (15).(Il y a alors en fait, pendant l'électrolyse, une concentration des métaux dans l'électrode de mercure). Enfin, TACUSSEL (16) a signalé la possibilité d'obtenir sans manipulation préalable, les teneurs en cuivre, en plomb et en cadmium de l'eau de mer par polarographie à tension sinusoïdale surimposée.

Les méthodes spectroscopiques ont une très grande sensibilité mais sont sujettes à de nombreuses interférences. L'emploi de la spectrographie a permis à BLACK et Coll. (17) de déterminer, après cocristallisation, le plomb (5 µg/l) et le zinc (10 µg/l) dissous, et à BROOKS (18) le cadmium (0,02 µg/l) et le bismuth (0,017 µg/l) après passage sur résine. La spectrophotométrie de flamme est un

procédé particulièrement intéressant dans le cas du dosage des alcalins et des alcalino-terreux. RILEY et Coll. (19) ont ainsi retrouvé 180 µg/l de lithium et FELDMAN et Coll. (20) 0,33 µg/l de caesium. Ces deux techniques, très sensibles aux interférences par effet de matrice, nécessitent l'utilisation soit de la méthode des additions standards, soit de courbes d'étalonnages réalisées à partir de solutions de composition aussi voisine que possible de celle de l'échantillon à analyser.

La spectrophotométrie d'absorption classique, dont l'appareillage présente l'avantage d'être aisément embarquable, permet de doser rapidement un très grand nombre de cations avec une bonne sensibilité (entre 1 et 100 µg/l selon le cation, le réactif et l'appareil). C'est le mode de détermination le plus courant, bien qu'il soit lui aussi sujet aux interférences et que, dans certains cas (21), deux concentrations successives puissent être nécessaires.

Par spectrophotométrie d'absorption atomique, il est possible d'analyser directement, avec un minimum d'interférences, des solutions aqueuses et organiques contenant des éléments métalliques à des concentrations inférieures au mg par litre. Pour appliquer cette méthode aux traces de métaux dissous dans l'eau de mer, il est nécessaire de réaliser une préconcentration afin, d'une part, d'être dans les limites de sensibilité du procédé, et d'autre part,d'éliminer les ions sodium dont le grand excès cause un effet de matrice important. BROOKS et Coll. (11) ont utilisé l'extraction par le système pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium-méthylisobutylcétone pour le dosage du cuivre et JOYNER et Coll. (10) la coprécipitation par l'hydroxyde de magnésium suivie d'une extraction par le système diéthyldithiocarbamate-méthylisobutylcétone pour le manganèse. RILEY et Coll. (8), enfin, se sont servis d'une résine chélatante (CHELEX 100) pour déterminer cinq métaux dissous. L'extraction par un couple complexant-solvant organique est particulièrement intéressante en absorption atomique car la sensibilité de la méthode lorsque le métal est en solution dans un produit organique, tel la méthylisobutylcétone, est multipliée par un facteur compris entre 1,5 et 5 selon le métal et le solvant.

2. Cas des anions minéraux

Les anions minéraux dosés couramment à l'état de traces dans l'eau de mer sont peu nombreux. Les principaux sont les anions nutritifs ou assimilés tels les nitrates, nitrites, phosphates (sous forme $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-}), silicates et les anions fluorure et iodure .

Les concentrations de ces anions sont très variables dans le milieu ; nous donnons dans le tableau III les teneurs moyennes mesurées.

TABLEAU III

Teneur moyenne de quelques anions minéraux dans l'eau de mer (22)

Anions	Concentration µg/l	Observation
Fluorure	800-1400	
Iodure (et iodate)	20-80	
Nitrate	1-500	exprimé en N
Nitrite	1-50	exprimé en N
Phosphate	1-60	exprimé en P
Silicate	20-4000	exprimé en Si

Les méthodes de détermination utilisées ne font pas en général appel à une concentration préalable mais si celle-ci devient nécessaire, il est alors possible d'appliquer des procédés du même type que ceux décrits pour les éléments métalliques (cf. paragraphe A 1a).

Le mode de dosage le plus fréquemment employé est la spectrophotométrie d'absorption ; les auteurs ayant en général orienté leurs recherches dans le sens d'une amélioration de cette technique. Par ce procédé, RIVA (23) a dosé le fluorure et REVEL (24) l'iodure par l'intermédiaire de son effet catalytique sur la réaction d'oxydation de l'arsenic (III) par le cérium (IV). Les nitrites sont déterminés par leur réaction de diazotation avec une amine aromatique, le

composé diazoté réagissant ensuite avec une autre amine aromatique en donnant un colorant azoïque (25) (26). Il est ainsi possible d'atteindre des teneurs de l'ordre de 10 µg/l.

La concentration en nitrate dissous dans l'eau de mer est mesurée soit par spectrophotométrie du composé obtenu par oxydation de réactifs organiques tels que la diphénylamine, la strychnidine ou la brucine (27), soit en réduisant le nitrate en nitrite (hydrazine (28), cadmium recouvert de cuivre (29)) et en dosant celui-ci.

Les procédés couramment employés pour la détermination du phosphate libre dans l'eau de mer sont fondés sur la formation du complexe phosphomolybdique transformé par réduction en complexe molybdique bleu dont la concentration est mesurée par spectrophotométrie d'absorption. La réduction peut être réalisée par le chlorure stanneux (30) ou par l'acide ascorbique (31) qui permet d'atteindre des teneurs en phosphore de 5 µg/l.

Deux méthodes principales sont décrites pour les silicates dissous : d'une part la spectrophotométrie directe du complexe silicomolybdate (32), d'autre part celle du complexe molybdique bleu obtenu par réduction du silicomolybdate par le chlorure stanneux (33) , ou par un mélange sulfate de p-méthylaminophénol, sulfite de sodium et acide oxalique (34) qui permet de doser des concentrations inférieures à 100 µg/l.

Les différents modes opératoires que nous venons de citer ont été modifiés (35,36) dans le but de permettre une automatisation ("autoanalyseurs") facilitant la réalisation d'études systématiques du milieu.

B. Détermination des traces de produits organiques

La détermination des traces de produits organiques dissous dans l'eau de mer est un problème compliqué par le fait que pratiquement toutes les classes de composés sont présentes simultanément. Ces produits existent réellement dans l'eau de mer naturelle ou proviennent de la décomposition lors du stockage, de la filtration, de la concentration ou du dosage des substances chimiques à haut poids moléculaire telles que les hydrates de carbone polymérisés (cellulose, amidon, lignine, acides polyuroniques), les nucléoprotéines, les lipides ou les acides humiques.

La teneur totale en carbone organique dissous est inférieure dans les zones non polluées à 3mg/l ; nous donnons, dans le tableau IV, les concentrations de quelques composés dissous dont la répartition a été étudiée.

Il est possible de déterminer directement certains composés organiques par des procédés biologiques (acides aminés et vitamines) ou par spectrophotométrie (hydrates de carbones (45,46)), mais en général, les teneurs sont telles que comme dans le cas des cations minéraux, il est nécessaire d'effectuer avant le dosage une concentration qui peut tenir lieu de séparation.

1. Concentration préalable

JEFFREY et HOOD (47) ont réalisé une étude comparative des méthodes principalement utilisables : la dialyse (ou l'électrodialyse), l'échange d'ions sur résine, l'adsorption sur colonne de charbon actif, l'extraction par un solvant et la coprécipitation.

La dialyse et l'échange d'ions sur colonne sont des procédés de séparation permettant surtout l'élimination des ions minéraux gênants, une concentration étant ensuite nécessaire (évaporation par exemple). La dialyse (ou l'électrodialyse) permet de récupérer 97% de l'ensemble des matières organiques mais les composés de bas poids moléculaires ne sont retenus qu'avec un très faible rendement et il peut être nécessaire de coupler la méthode avec une filtration sur gel (48). Dans le cas d'échangeurs d'ions, les matières organiques ionisées ne sont pas retenues dans leur totalité et des substances provenant de la résine se dissolvent dans l'eau de mer, ce qui limite l'emploi de cette technique.

Par adsorption sur colonne de charbon actif tous les composés sont retenus avec un excellent rendement mais, même dans les meilleures conditions, il est difficile d'éluer plus de 60% de l'ensemble. Certains composés tels les hydrates de carbone et quelques acides aminés sont cependant récupérables avec un rendement supérieur à 95%.

L'extraction de l'eau de mer ou d'un extrait sec par un solvant organique (phénol, alcool benzylique, acétate d'éthyle, diméthyl-2,6 pyridine), est un mode de concentration évitant les décompositions. Cette méthode permet d'obtenir

TABLEAU IV

Teneurs moyennes de quelques composés organiques dans l'eau de mer

Classe	Corps	Teneur (µg/l)	Référence
Hydrates de carbone			
	glucose	140-450	LEWIS et Coll. (37)
	galactose	5-15	DEGENS et Coll. (38)
	mannose	1-5	"
		3-17	"
Acides carboxyliques			
	acide citrique	25-150	CREAC'H (39)
	acide malique	28-280	"
	acides gras (C_{10}-C_{22})	30-90	WILLIAMS (40)
	acides gras (supérieurs à C_{20})	400-500	SLOWEY et Coll. (41)
Acides aminés			
		0-130	TATSUMOTO et Coll. (42)
	acide glutamique	8-13	"
	acide aspartique	3-8	"
	alanine	8-13	"
Hydrocarbures			
	saturés	800-1000	JEFFREY et Coll. (43)
	insaturés	50-800	"
Composés phénoliques			
	acide p-hydroxybenzoïque	1-3	DEGENS et Coll. (38)
Composés biologiques actifs			
	vitamine B_{12}	0,0002-0,005	DAISLEY et Coll. (44)

avec un rendement supérieur à 95% une classe particulière de composés (acides gras par l'acétate d'éthyle par exemple) mais en aucun cas la totalité des produits organiques dissous.

Par contre, la coprécipitation par l'hydroxyde de fer entraîne 95% des matières organiques présentes et constitue, après élimination des éléments minéraux (résine échangeuse d'ions par exemple), une des techniques les plus efficaces.

Un procédé plus récent de concentration, découlant de la commercialisation d'une nouvelle classe de résines adsorbantes, les AMBERLITE XAD a été mis au point par RILEY et Coll. (49) pour des composés contenant un groupement hydrophobe : acides gras, détergents, insecticides et antibiotiques.Les composés sont élués en milieu organique puis concentrés avant le dosage.

2. Dosage

Les corps ainsi concentrés et séparés des éléments minéraux sont ensuite dosés par les deux types de méthodes classiques en analyse organique : la spectrophotométrie d'absorption et la chromatographie.

Le procédé appliqué diffère selon le type de résultats recherchés. S'il s'agit de connaître la teneur dans l'eau de mer d'un corps déterminé, il y a lieu d'employer une méthode permettant de séparer les composés possédant les mêmes fonctions et donc d'appliquer une méthode chromatographique : c'est ainsi que sont généralement dosées les substances présentant un intérêt biologique (vitamines, acides aminés,etc..).

Si la valeur cherchée est celle de la concentration totale en une classe de composés il faut, au contraire, utiliser une méthode d'analyse fonctionnelle qui peut être la spectrophotométrie d'absorption par exemple. Les déterminations de produits polluants tels les hydrocarbures, les dérivés phénoliques et les détergents sont des exemples d'utilisation de cette technique.

C. Conclusion

Dans le cas général, la détermination des traces de produits dissous dans l'eau de mer comporte une concentration préalable suivie du dosage proprement dit. Afin d'éviter les risques d'erreur, l'une de ces deux étapes au moins, doit être spécifique du produit étudié et l'on ne peut associer n'importe quel procédé de dosage avec n'importe quel mode de concentration.

Lorsque le but de l'étude est d'évaluer la pollution d'une eau de mer, il peut être utile d'employer une méthode fournissant le maximum de données à partir d'un échantillon. L'utilisation d'un mode de concentration préalable peu sélectif est alors intéressante si la méthode d'analyse employée ensuite permet d'obtenir avec précision et sans interférences, les valeurs de plusieurs paramètres. C'est à cet effet que, dans le cas du dosage des traces de métaux dissous, nous avons associé l'extraction par un couple complexant-solvant organique et la spectrophotométrie d'absorption atomique.

Inversement, il est nécessaire que la phase de concentration soit spécifique du corps à doser lorsque la méthode d'analyse ne l'est pas. C'est ainsi que, dans le cas du dosage des détergents ioniques et non-ioniques, nous avons associé une extraction aussi sélective que possible d'un composé contenant le détergent et un métal, à une analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique de ce métal. Cette technique ne présente plus alors que l'intérêt d'être rapide et de permettre, par sa grande sensibilité, d'abaisser les limites de détection habituelles.

II. - ETUDE THEORIQUE ELEMENTAIRE ET APPAREILLAGE DE LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode de dosage des éléments métalliques très sensible, remarquablement libre d'interférences comparativement aux autres procédés spectroscopiques. Mise au point par WALSH (50) en 1955, c'est maintenant une technique, utilisée couramment dans de nombreux laboratoires d'analyse,qui a fait l'objet d'études détaillées dans des ouvrages spécialisés (51,52). Nous avons consacré ce chapitre à une description sommaire de ce procédé.

A. Principe

Le passage d'un atome d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau d'énergie E_2 plus élevé met en jeu une quantité d'énergie E_2-E_1 qui peut être fournie par exemple, par un faisceau lumineux. Dans ce cas, l'atome absorbe un quantum $h\nu_o = E_2-E_1$, ce qui rend nécessaire la présence d'une radiation de fréquence ν_o. Cette fréquence, située pour les éléments métalliques dans une région spectrale comprise entre le proche ultraviolet et le proche infrarouge (200 nm-900 nm), est caractéristique de l'atome considéré.

L'absorption intégrée A pour N_1 atomes neutres et une raie de résonance, due à la transition de l'état fondamental au niveau d'excitation le plus bas, est donnée par la formule :

$$A = \int K_\nu \, d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_1 f.$$

en intégrant de $\nu_o - \Delta\nu$ à $\nu_o + \Delta\nu$ puisque la raie d'absorption n'est pas infiniment fine.

Dans cette équation K_ν est le coefficient d'absorption des N_1 atomes neutres à la fréquence ν, e la charge de l'électron, m sa masse, c la vitesse de la lumière et f la force d'oscillation correspondant à la raie. L'absorption d'une radiation de fréquence ν_o est donc proportionnelle au nombre d'atomes neutres N_1 présents.

En spectrophotométrie d'absorption atomique, un faisceau de lumière monochromatique d'intensité I_o traverse un nuage d'atomes qui a été formé à partir du solide ou du liquide à analyser par un atomiseur. Si I est l'intensité lumineuse du faisceau émergent, l'absorption ($A = \log \frac{I_o}{I}$) est proportionnelle au nombre d'atomes neutres N_1 présents sur le parcours du faisceau. Le nombre N_1 est, si l'on utilise des conditions d'atomisation constantes, proportionnel à la concentration c de l'élément sous toutes ses formes dans l'échantillon et la courbe $A = f(c)$ est linéaire.

Le pourcentage d'atomes combinés transformés en atomes neutres est fonction de l'atomiseur et des conditions d'atomisation utilisées. Ce pourcentage n'est pas calculable, ce qui rend nécessaire la réalisation d'un étalonnage.

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode de dosage très spécifique et plus sensible que la spectrographie d'émission. Elle présente les avantages de ne dépendre que très peu de la température et d'être peu influencée par les effets de matrice. Par contre, le fait qu'il soit nécessaire d'utiliser une source lumineuse différente pour chaque élément à doser est un inconvénient particulier à cette technique.

B. Appareillage

Le schéma de principe (fig.1) de l'appareil d'absorption atomique le plus couramment utilisé comprend les organes suivants : source lumineuse, modulateur, source d'atomes neutres, ensemble optique et unité de détection.

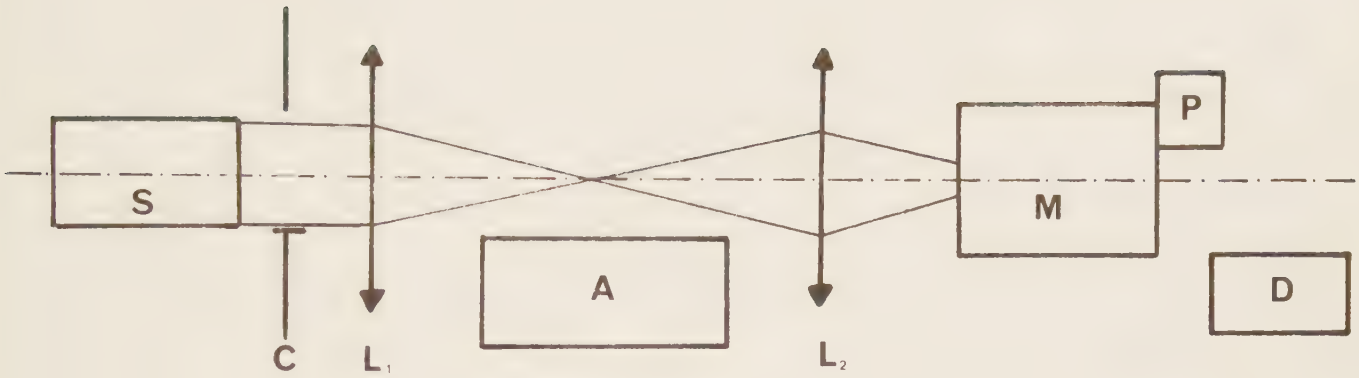

Figure 1

Schéma d'un appareil de spectrophotométrie d'absorption atomique.

S : source lumineuse ; C : modulateur ; A : source d'atomes neutres ;
L_1,L_2 : lentilles convergentes ; M : monochromateur ; P : photomultiplicateur ;
D : unité de détection (enregistreur ou compteur digital).

1. La source lumineuse

La source lumineuse employée est généralement une lampe à cathode creuse. La cathode, constituée du métal à analyser, et l'anode sont dans un tube contenant une atmosphère inerte sous faible pression : hélium ou argon. Une différence de potentiel comprise entre 400 et 600 volts (200 volts en fonctionnement) appliquée entre les deux électrodes provoque une décharge électrique qui vaporise et excite les atomes du métal de la cathode. Les atomes excités émettent en revenant à l'état fondamental la radiation de fréquence ν_o qui est absorbée dans le nuage d'atomes neutres produit par l'atomisateur.

Il est nécessaire, pour que cette absorption soit importante, que la bande d'émission soit très fine. La largeur de cette raie est théoriquement de

10^{-4} Å mais, le mouvement propre des atomes excités (effet Doppler), les interactions atomiques (effet Lorentz) et les champs électriques (effet Stark) ou magnétiques (effet Zeemann) existant dans la lampe provoquent l'élargissement de cette raie jusqu'à 10^{-2} Å. Une température plus basse rendant la raie plus fine, l'utilisation des lampes refroidies par circulation d'azote liquide a été proposée mais, en général, on se contente d'éviter l'échauffement des lampes refroidies par l'air, en employant des courants de faible intensité.

D'autres sources : lampe haute-intensité, lampe à excitation haute-fréquence, lampe à incandescence sont également utilisables mais, dans tous les cas, l'intensité de la raie émise étant fonction du potentiel appliqué, une alimentation stabilisée est nécessaire.

2. Le modulateur

La flamme et les atomes excités du métal à doser émettent eux aussi des radiations correspondant à la fréquence absorbée. Cette lumière réémise de façon continue diminue la sensibilité de la méthode et est une cause d'erreur possible. La modulation du faisceau incident par l'intermédiaire d'un chopper (électrique ou mécanique) permet, le système de détection n'intégrant que les signaux ainsi modulés, d'éliminer ce phénomène.

3. La source d'atomes neutres

La sensibilité d'un appareil de spectrophotométrie d'absorption atomique est d'autant plus grande que le nombre d'atomes neutres rencontrés par le faisceau lumineux est plus important. Le système d'atomisation employé doit donc être aussi efficace que possible. Il doit, de plus, fournir un nombre d'atomes neutres reproductible et proportionnel à la concentration de l'élément à doser dans l'échantillon à analyser. De ces deux derniers points dépendent la fidélité de la méthode et la possibilité d'obtenir des courbes d'étalonnage.

Différentes techniques ont été proposées, parmi lesquelles l'utilisation d'atomiseurs à cathode creuse, à décharge électrique ou à flash, de fours tubulaires

(KING et L'VOV), de résistors (résistances électriques en enceinte fermée) et d'atomiseurs par bombardement électronique. Ces divers procédés ont un rendement élevé qui permet d'atteindre une excellente sensibilité (jusqu'à 10^{-10}g pour un four tubulaire) mais ils ne sont pas en général commercialisés car, mis au point en laboratoire, ils sont soit d'un maniement très délicat, soit peu fidèles (effets de mémoire) et dans tous les cas très onéreux.

Malgré son rendement très faible (moins de 1%) c'est la flamme qui est la source d'atomes neutres la plus fréquemment employée. En effet, grâce à une unité de régulation des débits de carburant et de comburant la combustion peut être rendue suffisamment constante pour que la méthode donne des résultats reproductibles. Cette technique n'est toutefois valable que pour des échantillons liquides.

Les modèles de brûleurs utilisés sont de deux types : les brûleurs à flamme turbulente et ceux à flamme laminaire. Les premiers, encore appelés " à consommation totale " sont de moins en moins employés, bien que très sûrs et ne consommant qu'un très faible volume d'échantillon, car ils ne permettent pas d'atteindre une bonne sensibilité (flamme de 1 à 2cm de large). Les seconds, type LUNDERGARDH, servent dans la grande majorité des appareils actuellement en fonctionnement. Dans ce cas, l'échantillon liquide arrive, sous forme d'un brouillard produit par un nébuliseur, dans une chambre où il est mélangé avec le carburant et le comburant avant inflammation. Plus délicats que les précédents (risques d'explosion), ces brûleurs fournissent une flamme très stable, large de 5 à 10 cm. La sensibilité atteinte est pour le magnésium de 2.10^{-5}g.

Le brouillard fourni par le nébuliseur doit être constitué de gouttelettes de faible diamètre. En effet, on considère que statistiquement seules les gouttelettes de taille inférieure à 1,1 µ sont susceptibles, durant leur passage dans la flamme, de fournir des atomes neutres. Les nébuliseurs montés sur les appareils de série sont pneumatiques et le brouillard créé est entraîné par le comburant. Le rendement de tels nébuliseurs est faible (10%) et des modèles à ultra-sons, plus efficaces, sont actuellement à l'étude.

4. L'ensemble optique

En spectrophotométrie d'absorption atomique, le monochromateur n'a pas besoin de posséder un pouvoir de résolution très élevé. En effet, il doit seulement séparer les raies du spectre d'un élément qui sont généralement assez éloignées. Par ailleurs, les lentilles permettant la focalisation du faisceau lumineux doivent être en quartz afin d'obtenir une bonne transmission dans le cas de l'utilisation de faibles longueurs d'onde (proche ultraviolet).

5. L'unité de détection

C'est un ensemble électronique qui comprend un tube photomultiplicateur (200 nm-1000 nm), un amplificateur-redresseur n'intégrant que les signaux provenant à la fréquence de modulation, et une unité indicatrice fournissant selon le cas le résultat en transmission ($T = \frac{I}{I_o}$) ou en absorption ($A = \log \frac{I_o}{I}$) ce qui nécessite une sortie logarithmique. Enfin, il est possible d'afficher les résultats à l'aide d'un compteur digital ou d'enregistrer les signaux, ce qui peut permettre dans certains cas un gain de sensibilité.

L'appareil que nous avons utilisé pour effectuer nos études est un TECHTRON AA4 équipé de lampes à cathode creuses modulées électriquement à 285 hertz, l'atomiseur est un brûleur type LUNDERGARDH à flamme laminaire de 10cm de longueur, le nébuliseur est pneumatique. L'optique est en quartz ; le monochromateur à réseau a un pouvoir de résolution de 32000. L'ensemble de détection comprend un photomultiplicateur HTV type R 213 (200-800 nm), une unité indicatrice donnant les résultats en transmission, et un enregistreur potentiométrique.

C. Facteurs influençant la méthode - Interférences -

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode de dosage remarquablement libre d'interférences. Ceci est dû au fait que seuls les atomes neutres de l'élément à doser sont susceptibles d'absorber la radiation lumineuse

dont la variation d'intensité est mesurée, et que le nombre de ces atomes neutres ne varie que faiblement en fonction des conditions opératoires.

Nous pouvons arbitrairement séparer les interférences en deux types principaux : les interférences spectrales et les interférences énergétiques.

1. Les interférences spectrales

Ces interférences n'ont que peu de rapport avec le nombre d'atomes neutres dans la flamme. Elles sont provoquées par deux causes principales :

a) réémission

La flamme et les atomes excités réémettent des radiations et en particulier celle de fréquence ν_o du faisceau incident. Cette émission continue, vient augmenter l'intensité I du faisceau émergent du nuage atomique, ce qui introduit une erreur sur la mesure de l'absorption.

b) absorption

En raison de la présence de molécules et de radicaux libres (OH^- par exemple) stables à haute température, la flamme possède un spectre d'absorption qui perturbe la mesure.

Ces interférences spectrales sont continues ; elles sont éliminées par la modulation du faisceau incident à une fréquence donnée et l'accord à cette fréquence de l'ensemble de détection.

2. Les interférences énergétiques

Le nombre d'atomes neutres fournis lors de l'atomisation est fonction des nombreux facteurs énergétiques et en particulier de la température de flamme, du solvant utilisé, des atomes présents et de la nature des composés auquel est associé le métal à doser.

a) la température de flamme

L'énergie nécessaire à l'atomisation des éléments est fournie par la flamme. Lorsque la température de celle-ci augmente, le nombre d'atomes neutres

est plus grand. Toutefois, pour certains éléments, tels les alcalins, ce gain est compensé par une disparition d'atomes neutres due à une ionisation devenant de plus en plus importante.

b) le solvant utilisé

Lorsque l'élément à doser est en solution dans un solvant organique combustible s'évaporant plus rapidement que l'eau, l'énergie à fournir par la flamme pour l'évaporation et l'atomisation est moindre et le nombre d'atomes neutres présents peut être multiplié par un facteur compris entre 1,5 et 5 selon le métal et le solvant.

c) les atomes présents

Lorsque l'on introduit dans la flamme en même temps que l'élément à doser une grande quantité d'un élément susceptible de consommer de l'énergie pour sa propre atomisation ou son ionisation, le nombre d'atomes neutres fournis diminue ainsi que l'absorption.

Par ailleurs certains composés intermétalliques (Mg,Al) sont stables à haute température et peuvent influer sur l'absorption (par diminution du nombre d'atomes neutres).

d) nature du composé auquel est associé l'élément

Un des stades de l'atomisation est la destruction du composé contenant l'élément à doser. De sa stabilité dépendent,d'une part le nombre d'atomes neutres, et d'autre part leur répartition dans la flamme.

Ainsi, bien que la variation soit faible, l'absorption est fonction de l'anion ou du composé organique auquel est associé l'élément arrivant dans la flamme.

L'influence des interférences énergétiques est pratiquement éliminée par la réalisation de courbes d'étalonnage dans des conditions opératoires aussi proches que possible de celles du dosage.

D. Domaine d'application

La spectrophotométrie d'absorption atomique permet de doser directement en solution aqueuse ou organique des traces de métaux à des concentrations infé-

rieures en général au mg par litre. C'est une méthode remarquablement libre d'interférences, aisée à mettre en oeuvre et qui, une fois réalisée une courbe d'étalonnage, donne des résultats rapidement exploitables.

L'emploi de cette technique permet de déterminer les métaux à de très faibles teneurs en concentrant préalablement si nécessaire. D'autre part, cette méthode doit permettre de doser indirectement tout composé minéral ou organique susceptible d'être associé stoechiométriquement à un élément métallique dans un complexe séparable, ce qui peut être réalisé par extraction par exemple.

Dans l'étude qui suit nous avons développé ces deux types d'application en réalisant d'abord le dosage de traces de métaux dissous dans l'eau de mer puis la détermination de produits organiques : les détergents ioniques ou non, que nous avons extraits associés à un élément métallique.

III. - METHODE DE DOSAGE SIMULTANE DU CUIVRE, DU ZINC ET DU MANGANESE DISSOUS DANS L'EAU DE MER

L'influence importante de faibles concentrations de certains éléments métalliques sur la durée de croissance et la métamorphose des larves tant d'échinodermes que de mollusques et de crustacés a été mise en évidence par de nombreux biologistes (53,54,55) et en particulier par BOUGIS (56,57) en ce qui concerne le cuivre et le zinc. Il nous a donc paru utile de mettre au point une méthode permettant le dosage rapide et simultané de ces éléments d'intérêt biologique dissous dans l'eau de mer.

Les teneurs moyennes dans ce milieu sont comprises pour le cuivre entre 1 et 20 µg/l, pour le zinc entre 0,5 et 20 µg/l et pour le manganèse entre 0,5 et 3 µg/l. De nombreuses techniques ont été utilisées pour déterminer ces éléments ; nous avons précédemment cité les principales (cf. chapitre I A). Le procédé que nous avons mis au point est fondé sur l'extraction de ces métaux de l'eau de mer par un couple complexant-solvant organique, extraction suivie d'un dosage dans le solvant par spectrophotométrie d'absorption atomique.

A. Principe et mise au point

1. Principe

Les quantités de cuivre, de zinc et de manganèse dissoutes dans l'eau de mer ne sont pas mesurables directement par spectrophotométrie d'absorption atomique et l'utilisation d'une extraction comme phase de concentration préalable présente le double avantage d'éliminer les espèces susceptibles de provoquer des

interférences (sodium, anions divers) et de concentrer simultanément les métaux à doser. Si l'extraction est réalisée par 50 ml de solvant organique, le facteur de concentration est de l'ordre de vingt et il est alors possible de déterminer, par spectrophotométrie d'absorption atomique, les teneurs en métaux dissous avec une bonne précision (10% pour 1 µg/l de cuivre).

2. Mise au point

a) extraction

Le manganèse est un métal difficilement extractible, aussi avons-nous été amenés à mettre au point deux procédés d'extraction différents selon qu'il s'agit de doser simultanément le cuivre et le zinc ou bien le cuivre, le zinc et le manganèse.

α) Cas du dosage du cuivre et du zinc

Le complexant utilisé dans ce cas est le pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium (58) qui forme des chélates stables avec un grand nombre de métaux. ALLAN (59) puis WILLIS (60) ont montré que ces complexes sont aisément extractibles dans la méthylisobutylcétone, solvant peu soluble dans l'eau de mer à température ordinaire (1,8%) ; les complexes du cuivre et du zinc sont extraits totalement pour des valeurs du pH comprises entre 1 et 10 (61). Afin d'améliorer le rendement de cette extraction, nous utilisons le complexant à la concentration de 2.10^{-4} mole par litre, cent fois supérieure à la concentration de l'ensemble des cations complexables contenus dans l'eau de mer. Le pH du milieu, légèrement tamponné entre 7,8 et 8,3 selon les quantités de carbonate présentes (62), n'est pas affecté par une telle addition et l'excès de réactif est suffisant pour qu'en réalisant l'extraction d'un litre d'eau de mer par deux fois 25 ml de solvant la concentration en complexant reste sensiblement constante. Dans ces conditions, 95% du cuivre et du zinc sont extraits. La linéarité des courbes d'étalonnage (fig. 2 et 3) montre que le rendement de l'extraction est constant dans la zone de concentration étudiée.

β) Cas du dosage du cuivre, du zinc et du manganèse

Le manganèse est un métal difficilement complexable ; même dans l'un des cas les plus favorables, celui des dithiocarbamates substitués, les complexes

formés sont peu stables ainsi que l'ont montré MALISSA et Coll.(58) pour le pyrrolidinedithiocarbamate et STARY et Coll. (63) pour le diéthyldithiocarbamate. MALISSA et Coll. (58) ont de plus signalé une variation non négligeable de la solubilité du pyrrolidinedithiocarbamate de manganèse dans l'eau en fonction de la température. Dans une étude récente, dont nous avons eu connaissance après l'obtention de nos résultats, YANAGISAWA et Coll. (64) ont confirmé l'instabilité de ce complexe dans la méthylisobutylcétone et montré que, par contre, le complexe diéthyldithiocarbamate était stable pendant au moins trente minutes dans le même solvant. Nous avons donc été amené, pour extraire le manganèse, à utiliser le système diéthyldithiocarbamate de sodium-méthylisobutylcétone et à opérer en présence d'un très grand excès de complexant afin d'améliorer simultanément la quantitativité et la vitesse de la réaction de formation du complexe. BODE (65) a montré que la limite supérieure du pH de formation du complexe était 9. L'anion diéthyldithiocarbamate étant une base faible et l'eau de mer étant légèrement tamponnée, l'addition de 10^{-2} mole par litre de diéthyldithiocarbamate de sodium ne modifie que très faiblement le pH qui reste de l'ordre de 8. En utilisant une concentration importante de réactif et en extrayant dix minutes après son addition par deux fois 25 ml de méthylisobutylcétone, le manganèse présent est extrait avec un rendement de 95%. La linéarité de la courbe d'étalonnage (figure 4) prouve que le rendement de l'extraction est constant dans la zone de concentration étudiée. Ainsi que le montrent les figures 2 et 3, dans ces mêmes conditions expérimentales, le cuivre et le zinc sont extraits avec un rendement légèrement supérieur à celui de la méthode précédente.

b) Spectrophotométrie d'absorption atomique

Nous avons cherché à rendre le dosage des éléments à analyser le plus simple et le plus rapide possible ,aussi avons-nous évité de faire varier trop de facteurs intervenant simultanément dans les réglages de spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les trois métaux que nous étudions sont facilement ionisables et de plus possèdent des oxydes à point de fusion relativement bas ; l'emploi du mélange protoxyde d'azote-acétylène n'est donc pas recommandé (66). Nous avons dû

choisir ensuite entre le mélange air-gaz de ville et le mélange air-acétylène. Les absorptions de quantités identiques de cuivre, de zinc et de manganèse sont très voisines avec les deux flammes, mais à 2139 Å, longueur d'onde utilisée pour le dosage du zinc, la flamme air-acétylène absorbe plus que la flamme air-gaz de ville. De plus, l'absorption du zinc dans la flamme air-acétylène est beaucoup moins stable que dans la flamme air-gaz de ville. Ces raisons nous ont amenés à utiliser la flamme air-gaz de ville. La nature du mélange gazeux ayant été déterminée, nous avons fixé les débits respectifs air et gaz de ville de telle sorte que la flamme soit la plus oxydante possible à la limite du soufflage, ce qui se traduit par une flamme sans panache lumineux.

Par ailleurs, à chaque métal étudié correspond, dans les conditions opératoires définies, un profil de flamme constant présentant un maximum de concentration en atomes neutres à une hauteur déterminée par rapport au brûleur et, dans le cas du zinc, une zone où la différence entre l'absorption de l'échantillon à analyser et celle de l'essai à blanc est maximum. Il est donc intéressant de diaphragmer le faisceau lumineux incident, ce que nous avons réalisé à l'aide d'un diaphragme rectangulaire de 1,5 mm de hauteur.

Le cuivre a été dosé à 3247 Å par la lampe au manganèse fournie par la société TECHTRON, la cathode de celle-ci composée d'un alliage cuivre-manganèse produit à une intensité de 10 mA une émission dont la stabilité est supérieure à celle de la lampe à cathode de cuivre que nous possédons. La très bonne stabilité de la ligne de base obtenue avec cette lampe nous a permis d'améliorer ainsi la sensibilité et la précision du dosage.

Le zinc a été dosé à 2139 Å. A cette longueur d'onde, la méthode est très sensible puisque 50 µg de zinc sont directement dosables dans l'eau (67). Malheureusement l'absorption a lieu dans le proche ultraviolet et à 2139 Å la radiation peut être absorbée par les flammes, par les solvants, par des molécules telles que C_2, NO, N_2 et CO (68) et par des radicaux libres et des ions stables à cette température, O_2^+ par exemple (68). Pour le dosage de cet élément, une bonne stabilisation des débits de carburant et de comburant est très importante ainsi qu'une filtration efficace de l'air comprimé afin d'éviter toute obstruction de l'ensemble de nébulisation. Cependant, quelles que soient les précautions prises, la ligne de base présente une certaine instabilité (plus ou moins 0,5% en unité

de transmission) limitant la précision de la mesure.

Afin d'opérer dans des conditions reproductibles, nous avons pris comme zéro l'absorption de la méthylisobutylcétone saturée d'eau de mer et, avant chaque essai, nous avons vérifié l'absorption d'une solution de référence de pyrrolidine-dithiocarbamate de zinc (ou de diéthyldithiocarbamate de zinc) dans la méthylisobutylcétone saturée d'eau.

De plus, lors d'une analyse il est nécessaire de nébuliser une quantité relativement importante d'échantillon (environ 5 ml) avant d'effectuer la mesure de l'absorption, celle-ci atteint en effet un maximum qui peut être assez prononcé, avant de se stabiliser à une valeur constante. Nous pensons que ce maximum peut être dû à une variation de la température de flamme consécutive à l'arrivée de méthylisobutylcétone, entraînant une modification des concentrations des différentes espèces en présence.

Le manganèse a été dosé à 2795 Å. A cette longueur d'onde, la sensibilité de la mesure est suffisante pour déterminer des quantités de manganèse de l'ordre de 10 µg/l de méthylisobutylcétone (0,5 µg/l d'eau de mer). Pour des teneurs inférieures, il est préférable d'utiliser la méthode des additions standards.

c) étalonnage

Nous avons réalisé l'étalonnage en extrayant simultanément de l'eau de mer des quantités connues de cuivre et de zinc, ou de cuivre, de zinc et de manganèse. Les courbes d'étalonnage obtenues (fig.2,3,4) montrent que dans les zones de concentration étudiées (cuivre 2-10 µg/l, zinc 2-16 µg/l, manganèse 1-10 µg/l) l'absorption est proportionnelle à la concentration.

Pour effectuer ces étalonnages, nous avons préalablement extrait de l'eau de mer, le cuivre, le zinc et le manganèse s'y trouvant naturellement en utilisant les mêmes quantités de complexant que pour un dosage, mais en réalisant l'extraction par trois fois 100 ml de méthylisobutylcétone. Le rapport du volume de la phase organique au volume de la phase aqueuse devenant beaucoup plus important, le rendement est amélioré et dans ces conditions 99,5% du cuivre, du zinc et du manganèse présents sont extraits.

Les rendements des extractions sont calculés en comparant les absorptions correspondant à la quantité de métal extraite soit d'un litre d'eau de mer par le procédé étudié, soit de 10 ml d'eau de mer ; les deux solutions contenant initialement la même masse de métal. Ces extractions sont réalisées par le même volume de solvant en présence d'une concentration égale de complexant. Nous admettons, sur le rapport des volumes, que la seconde extraction est totale.

B. Mode opératoire

1. Réactifs

La pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium est un produit EASTMAN et le diéthyldithiocarbamate de sodium un produit PROLABO ainsi que la méthylisobutylcétone. La méthylisobutylcétone est distillée avant usage, les fractions de tête et de queue étant éliminées.

Les solutions étalons à 1 mg/l de cuivre, zinc et manganèse sont préparées peu avant utilisation à partir de solutions de bases stables à 1g par litre.

Ces solutions de base ont été obtenues soit par attaque nitrique de cuivre métallique à 99,99%, soit par pesée de chlorure de zinc pour analyse, soit par réduction de permanganate de potassium pour analyse par de l'acide oxalique, puis dilution par de l'eau bidistillée sur quartz.

2. Extraction

a) dosage du cuivre et du zinc

A un litre d'eau de mer filtrée sur filtre MILLIPORE 0,45 micron, on ajoute 10 ml d'une solution fraîchement préparée de pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium à 3g par litre d'eau bidistillée. Après une attente de deux minutes, on ajoute 43 ml de méthylisobutylcétone et l'on agite pendant deux minutes. On laisse décanter 5 minutes et l'on récupère dans une ampoule de 100 ml les 25 ml de méthylisobutylcétone qui ont décanté (la solubilité de la méthylisobutylcétone dans l'eau de mer est à température ordinaire de l'ordre de 18 ml par litre). On recommence l'extraction par 25 ml de méthylisobutylcétone en agitant aussi deux minutes. Après décantation, on recueille la phase organique dans la même

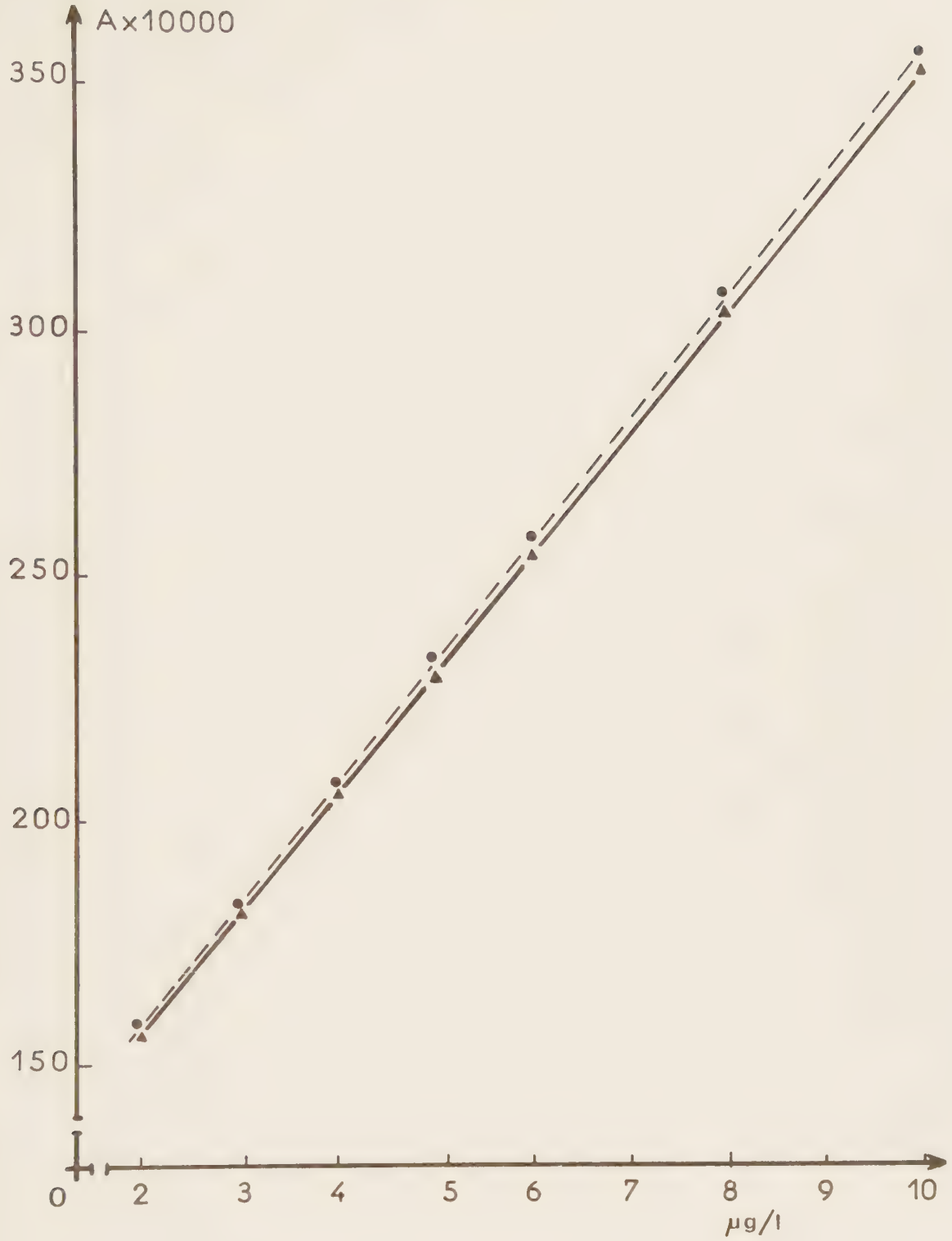

Figure 2

Courbes d'étalonnage du cuivre à 3247 Å
Absorption en fonction de la concentration en cuivre dissous (µg/l eau de mer)

▲ —— ▲ Extraction par le pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium
● - - - ● Extraction par le diéthyldithiocarbamate de sodium

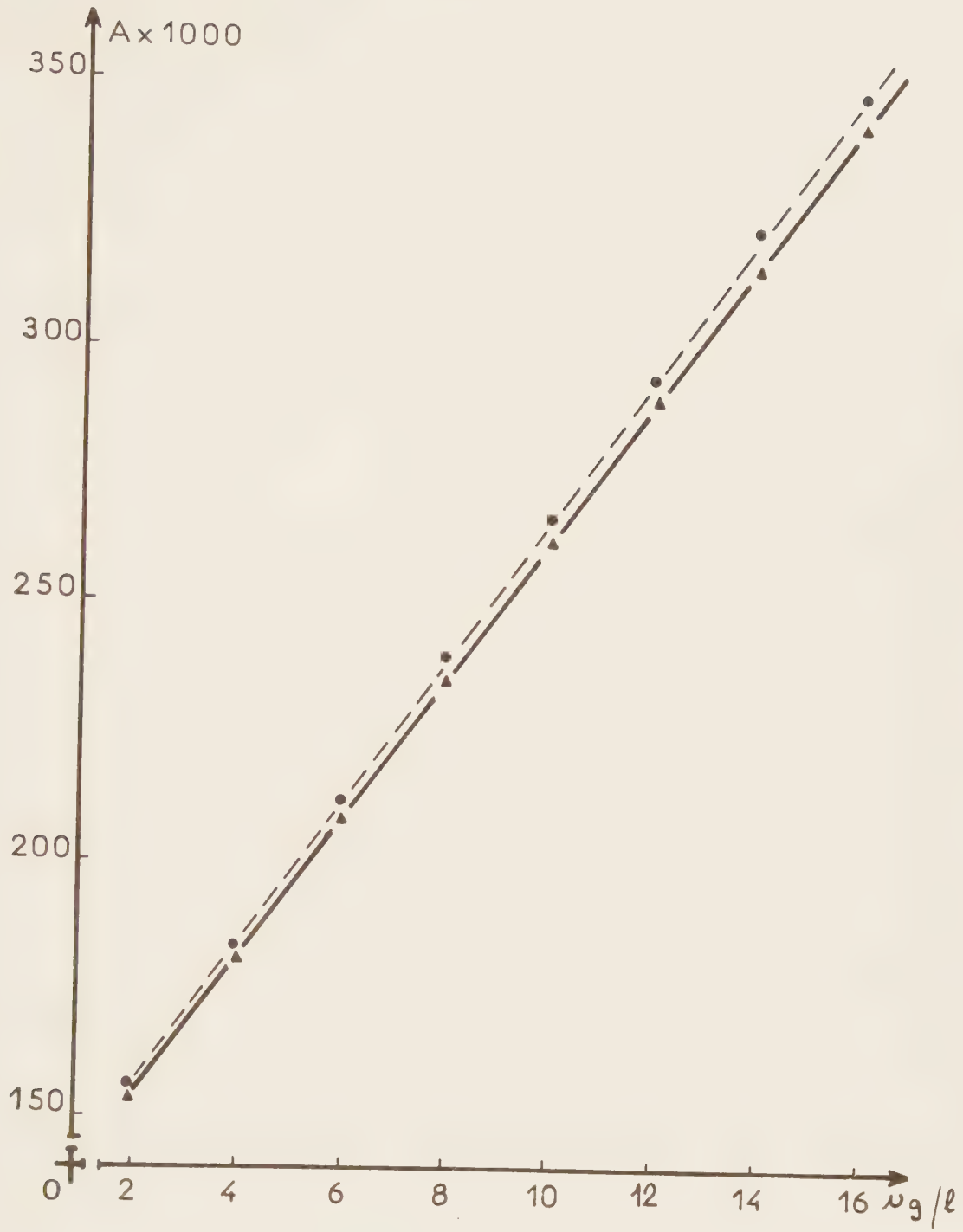

Figure 3

Courbes d'étalonnage du zinc à 2139 Å
Absorption en fonction de la concentration en zinc dissous (µg/1 eau de mer)

▲ — ▲ Extraction par le pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium
● --- ● Extraction par le diéthyldithiocarbamate de sodium

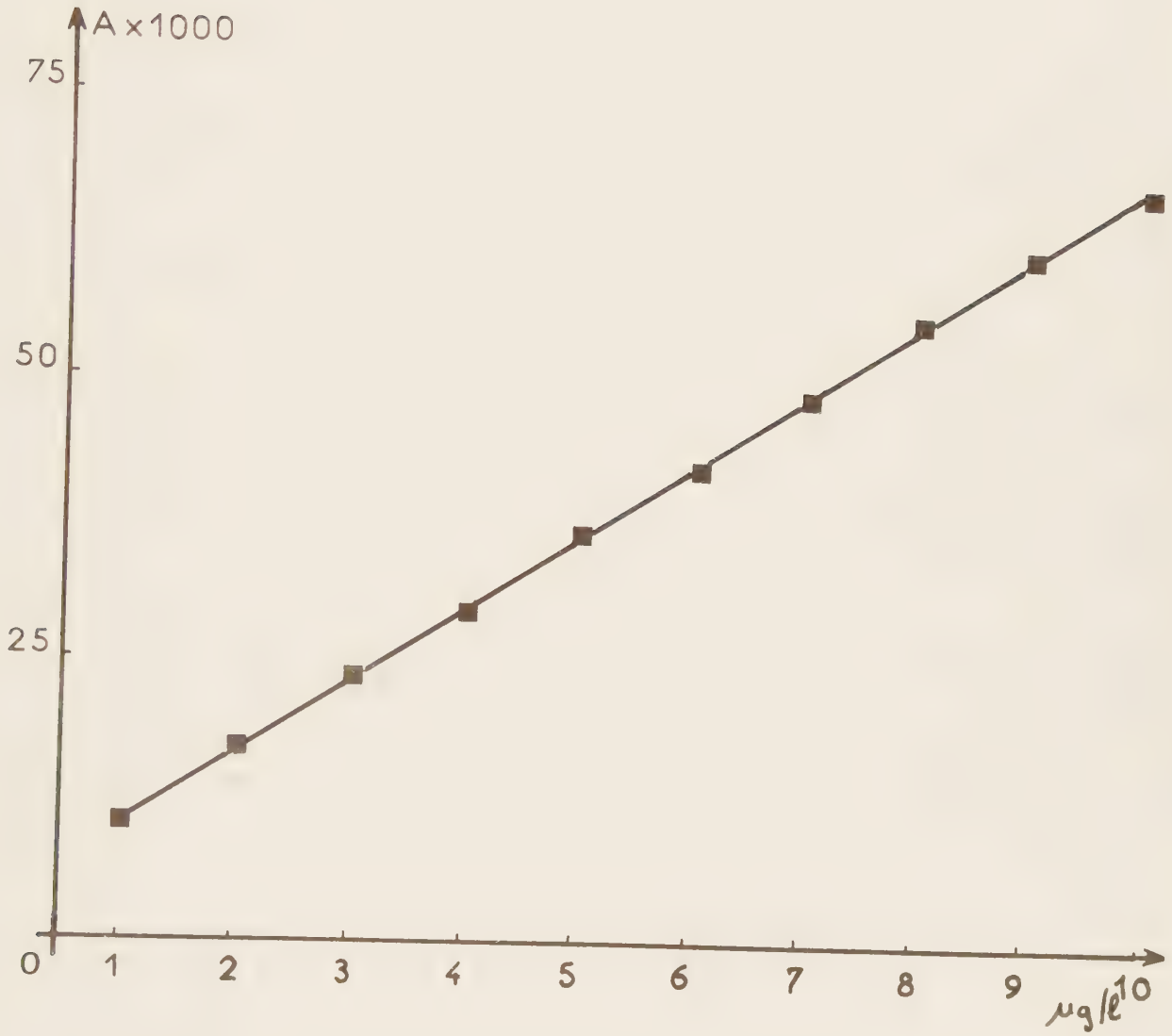

FIGURE 4

Courbe d'étalonnage du manganèse à 2796 Å

Absorption en fonction de la concentration en manganèse dissous (µg/l eau de mer)

■——■ Extraction par le diéthyldithiocarbamate de sodium.

ampoule de 100 ml que précédemment. Les gouttelettes d'eau en suspension dans le solvant s'étant rassemblées à la partie inférieure de l'ampoule, on les évacue puis l'on recueille le solvant dans une fiole jaugée de 50 ml et l'on ajuste au trait par quelques gouttes de méthylisobutylcétone saturée d'eau.

b) dosage du cuivre, du zinc et du manganèse

Dans ce cas, 1,6g de diéthyldithiocarbamate de sodium sont ajoutés directement sous forme solide à 1 litre d'eau de mer filtrée et l'on attend dix minutes avant d'ajouter les 43 ml de méthylisobutylcétone. L'extraction est ensuite réalisée comme précédemment.

3. Spectrophotométrie d'absorption atomique

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau V, les longueurs d'onde utilisées sont celles recommandées par le constructeur de l'appareil.

Le dosage du cuivre nécessite approximativement 1 ml de solution, celui du manganèse également. Dans le cas du zinc le volume consommé atteint 5 ml (cf. paragraphe III A 2b)et il est donc préférable de réaliser le dosage dans l'ordre cuivre, manganèse puis zinc.

L'étalonnage a été effectué pour des concentrations habituelles dans l'eau de mer non polluée. Pour des concentrations supérieures, il faut, soit étendre la zone d'étalonnage, soit diluer la méthylisobutylcétone, soit utiliser une longueur d'onde moins sensible et procéder à un nouvel étalonnage. Par ces différentes techniques, nous avons trouvé jusqu'à 150 µg de zinc par litre dans une eau de mer polluée.

Pour des concentrations inférieures à celles que nous avons étudiées, il est nécessaire d'employer la méthode des additions standards.

C. *Résultats expérimentaux et précision*

Des mesures ont été effectuées sur des eaux de mer provenant du littoral finistérien et nous avons regroupé dans le tableau VI quelques unes des valeurs obtenues.

TABLEAU V

Conditions opératoires de dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique du cuivre, du zinc et du manganèse dans la méthylisobutylcétone

	Cuivre	Zinc	Manganèse
Flamme	Air-gaz de ville	Air-gaz de ville	Air-gaz de ville
Débit air	4,4 l/mn	4,4 l/mn	4,4 l/mn
Débit gaz	1,2 l/mn	1,2 l/mn	1,2 l/mn
Lampe	Mn TECHTRON	Zn TECHTRON	Mn TECHTRON
Intensité	10 mA	8 mA	10 mA
Longueur d'onde	3247 Å	2139 Å	2795 Å
Largeur de fente	100µ	300µ	100µ
Diaphragme	1,5 mm	1,5 mm	1,5 mm
Hauteur du faisceau/brûleur	4 mm	7 mm	9,5 mm
Gain du tube amplificateur	7	13	7
Amortissement	fort	fort	nul

TABLEAU VI

Dosage du cuivre, du zinc et du manganèse dans l'eau de mer.

Provenance de l'échantillon	Essai	Cuivre (a) µg/l	Cuivre (b) µg/l	Zinc (a) µg/l	Zinc (b) µg/l	Manganèse (b) µg/l
Le Conquet (Finistère)	1	2,4	2,4	6,8	6,9	3,0
	2	2,3	2,4	6,9	7,0	2,9
	3	2,4	2,3	6,9	6,9	2,9
	moyenne	2,4 ± 0,1	2,4 ± 0,1	6,9 ± 0,1	6,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1
Argenton (Côte nord du Finistère)	1	4,7	4,7	4,2	4,2	2,2
	2	4,5	4,7	4,3	4,2	2,1
	3	4,8	4,8	4,2	4,3	2,2
	moyenne	4,7 ± 0,2	4,7 ± 0,1	4,2 ± 0,1	4,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1
Courant du Fromveur (Finistère)	1	2,8	2,8	4,9	5,0	1,3
	2	2,9	2,8	4,9	5,0	1,4
	3	2,9	2,9	5,0	4,8	1,3
	moyenne	2,9 ± 0,1	2,8 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1
Port de commerce de Brest	1	6,7	6,8	54,3	55	9,2
	2	6,7	6,9	54	55	9,4
	3	6,9	6,8	54,5	54,5	9,4
	moyenne	6,8 ± 0,1	6,8 ± 0,1	54,3 ± 0,3	54,8± 0,3	9,3 ± 0,1

(a) Méthode utilisant le pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium

(b) Méthode utilisant le diéthyldithiocarbamate de sodium.

Ces résultats montrent une bonne reproductibilité des mesures mais, étant donné l'appareillage utilisé, la précision pour des concentrations de l'ordre du µg par litre est voisine de 10%. Pour des teneurs plus importantes (supérieures à 5 µg/l) cette précision augmente mais ne peut être meilleure que 5% en raison de la reproductibilité des extractions.

D. Conclusion

Le procédé que nous venons de décrire permet de déterminer avec une précision de 10% pour des teneurs de l'ordre du µg/l, les concentrations en cuivre, zinc et manganèse dissous dans l'eau de mer en partant d'un volume d'échantillon de un litre. Il est spécifique des métaux recherchés et présente en outre l'avantage d'être rapide puisqu'une analyse des trois éléments peut être réalisée en moins de trente minutes.

La spectrophotométrie d'absorption atomique combinée avec une extraction par un couple complexant-solvant organique apporte donc bien une solution intéressante au problème du dosage des traces d'éléments métalliques dissous en milieu marin.

IV. - METHODE DE DOSAGE DES TRACES DE DETERGENTS ANIONIQUES DISSOUS

Dans le but d'étudier la pollution de l'eau de mer nous avons cherché à mettre au point une méthode permettant un dosage rapide et suffisamment précis (entre 5 et 10%) de quantités de détergents anioniques comprises entre 10 et 500 µg/l.

Les procédés de dosage des détergents anioniques actuellement utilisés sont le plus souvent dérivés des modes opératoires originaux de LONGWELL et MANIECE (69), d'EPTON et Coll. (70) ou de SALLEE et Coll. (71). Les premiers auteurs (69) ont employé la spectrophotométrie pour doser l'association d'ions bleu de méthylène-anion détergent extraite dans le chloroforme, et déterminer ainsi des concentrations comprises entre 100 et 1500 µg/l. EPTON et Coll. (70) ont mis au point, pour des quantités de détergent supérieures à 1mg/l, un procédé de dosage en deux phases fondé sur la libération, par formation d'une association d'ions anion détergent-cation détergent, d'un colorant qui passe en phase organique à la fin du titrage volumétrique. Pour des concentrations de l'ordre de 100 µg/l, SALLEE et Coll. (71) ont utilisé la spectrophotométrie infrarouge après adsorption du détergent anionique sur charbon actif puis désorption. Ces différentes méthodes ont été reprises, comparées et améliorées par de nombreux auteurs (72,73,74,75,76). Elles sont satisfaisantes en général mais ne permettent pas le dosage des quantités habituellement présentes dans les eaux de mer polluées.

De nouveaux procédés ont été mis au point ; les plus précis sont sans doute ceux combinant une concentration du détergent sur résine échangeuse d'anions à un dosage du type LONGWELL-MANIECE (77,78). Elles permettent en effet de déterminer avec une précision convenable (10%) des teneurs en détergent de l'ordre du microgramme par litre mais elles sont assez longues à mettre en oeuvre,

et nécessitent la manipulation de quantités importantes de solution à doser (5 litres). Des méthodes dérivées de la polarographie ont été proposées dans certains cas particuliers par JEHRING (79) d'une part et PHILLIPS (80) d'autre part : elles conviennent pour le dosage des traces de détergents anioniques (10 µg/l) mais sont extrêmement sensibles à la présence d'autres constituants en solution.

Le mode opératoire que nous décrivons est fondé sur la formation de l'association d'ions orthophénanthroline cuivrique-anion détergent extractible par la méthylisobutylcétone, le cuivre étant dosé dans le solvant par spectrophotométrie d'absorption atomique. Ce procédé a été généralisé au dosage dans les eaux douces et à la détermination des détergents cationiques.

A. *Principe et mise au point*

1. Principe

Ainsi que l'a montré DUCRET (81), l'extraction d'anions par association d'ions avec un colorant organique constitue le fondement d'une méthode générale d'analyse des traces par spectrophotométrie. Récemment, l'utilisation de la spectrophotométrie d'absorption atomique a permis dans certains cas une amélioration de la sensibilité de ce type de méthode. BOLTZ et Coll. (82,83) ont pu doser le thiocyanate en formant l'association d'ions $Cu(II)(C_5H_5N)_2$ $(SCN)_2$ et le perchlorate en formant l'association Cu(I) (néocuproïne)$_2$ (ClO_4). KUMAMARU (84) a de son côté déterminé de faibles concentrations de phtalate en l'associant avec le même cation Cu(I) (néocuproïne)$_2^+$. Par ailleurs, KIN'YA et Coll. (85) ont proposé une modification intéressante du dosage du fer (II) par spectrophotométrie classique utilisant la formation du dioctylsulfosuccinate d'orthophénanthroline ferreuse.

Nous avons utilisé pour notre part l'orthophénanthroline cuivrique pour former une association d'ions avec l'ion détergent. En effet, l'orthophénantroline donne avec les métaux de transition des complexes très stables, en particulier avec le cuivre qui présente l'avantage d'être aisément dosable par spectrophotométrie d'absorption atomique avec une très bonne sensibilité : limite de détection

deux fois plus faible que celle du fer par exemple. Les valeurs des constantes de stabilité de quelques complexes métalliques de l'orthophénanthroline sont regroupées dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Stabilité de quelques complexes métalliques de l'orthophénanthroline (86)

Cation	Milieu	β_3
Cu^{2+}	0,1M ($NaNO_3$)	21,93
	0,1M (KCl)	20,94
Fe^{2+}	0,1M ($NaNO_3$)	21,3
Fe^{3+}	I = 0,1	14,10

Ces valeurs montrent que la stabilité du complexe formé avec le cuivre (II) est comparable, d'une part à celle du complexe formé avec le fer (II) et, d'autre part à celle des complexes cuivre (II)-acides aminés dont la constante β_2 est voisine de 14 (86).

2. Mise au point

a) extraction

Pour déterminer les meilleures conditions opératoires, nous avons étudié l'influence du pH, de la concentration en complexant, de la salinité du milieu et du rapport des volumes des deux phases sur l'extraction. Notons que le rendement d'une seule extraction étant toujours faible, nous avons dans toute la suite de l'étude entraîné l'association d'ions dans la phase organique par deux extractions consécutives, soit par deux fois 25 ml de méthylisobutylcétone (procédé A), soit par deux fois 12,5 ml de méthylisobutylcétone (procédé B).

Dans ces conditions, nous appelons rendement de l'extraction par un procédé (A ou B) le rapport de la quantité de cuivre dissoute dans la totalité du solvant ayant servi à effectuer l'extraction d'un litre d'eau, à la quantité de cuivre que devrait contenir ce solvant si la totalité du détergent anionique était extraite.

La figure 5 résume les résultats obtenus en ce qui concerne l'influence du pH et de la concentration en orthophénanthroline cuivrique sur l'extraction de solutions de titre connu en laurylsulfate de sodium dans l'eau de mer. Le rendement de l'extraction par le procédé A augmente lorsque la concentration en complexe cuivrique croît de 5.10^{-5} M à 5.10^{-4} M (courbes 2 à 5) ; d'autre part, pour une concentration donnée de complexe, un accroissement de l'acidité de la phase aqueuse favorise l'extraction (courbes a et b). Nous avons également représenté sur cette figure 5 la courbe correspondant à une extraction quantitative du laurylsulfate d'orthophénanthroline cuivrique (courbe 1), en admettant que, du point de vue absorption atomique, il se comporte comme le sulfate d'orthophénanthroline cuivrique.

Les courbes de la figure 6 montrent qu'à pH2 la salinité de l'eau n'a pas d'influence sensible sur le rendement de l'extraction d'un détergent anionique: le Manoxol O.T. En pratique, dans ces conditions d'acidité, la salinité de l'eau de mer limite la concentration de complexe utilisable à $2,5.10^{-4}$ M ; une précipitation gênante se produit en effet pour des concentrations plus importantes.

Nous avons donc choisi d'opérer à pH2 en présence de $2,5.10^{-4}$ M d'orthophénanthroline cuivrique, ce qui correspond aux meilleures conditions d'extraction dans la zone de concentration 10-500 µg de détergent anionique par litre. Le rendement de l'extraction par le procédé A est alors de 90% et celui de l'extraction par le procédé B est de 76%,ce qui correspond à un coefficient de partage de 85 environ. Ces rendements ne sont affectés ni par l'attente avant l'extraction si elle est supérieure ou égale à cinq minutes, ni par la durée d'agitation si elle est supérieure ou égale à une minute. La solution cétonique reste stable pendant au moins trois heures.

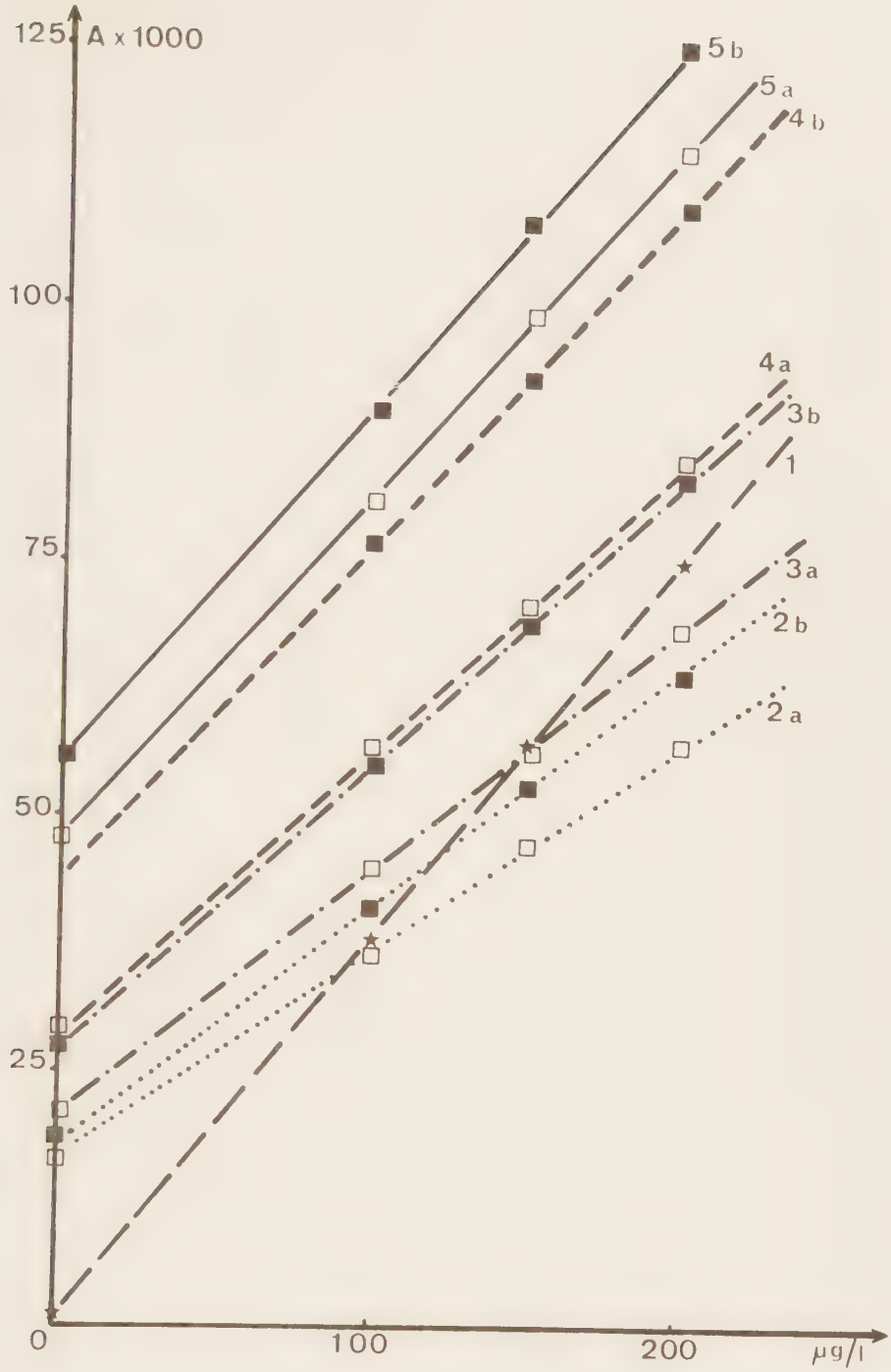

Figure 5

Influence du pH et de la concentration c en orthophénanthroline cuivrique sur l'extraction du laurylsulfate de sodium par le procédé A.

Absorption de la solution cétonique en fonction de la concentration en détergent anionique de la phase aqueuse.
Courbe 1: rendement de 100% ; Courbes 2: $c=5.10^{-5}$M, 2a:pH 7-8, 2b:pH 2; Courbes 3: $c=1,25.10^{-4}$M, 3a:pH 7-8, 3b:pH 2 ; Courbes 4: $c=2,5.10^{-4}$M, 4a:pH 7-8, 4b:pH 2 ; Courbes 5: $c=5.10^{-4}$M, 5a:pH 7-8, 5b:pH 2.

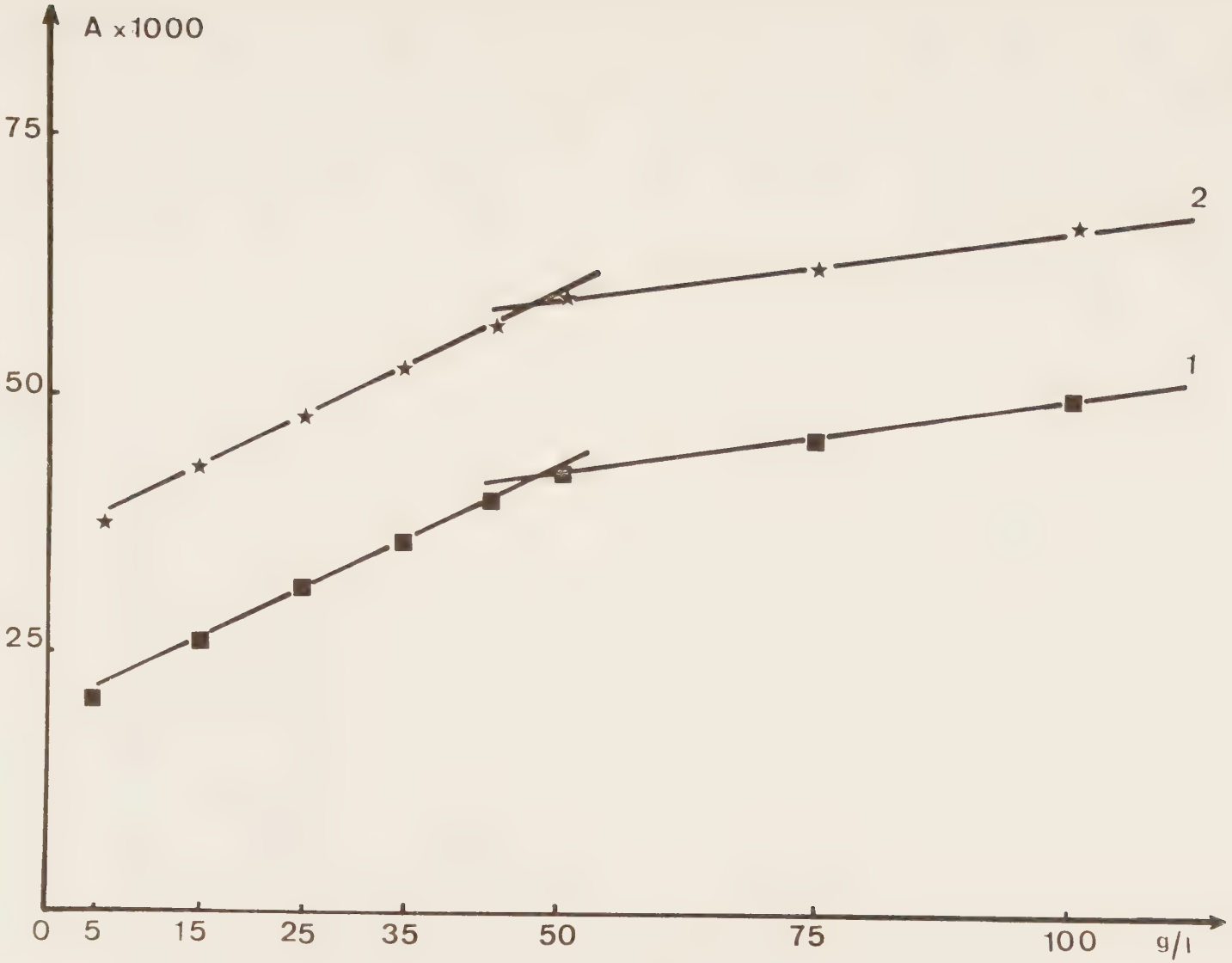

Figure 6

Influence de la salinité de la phase aqueuse sur l'extraction (procédé A).
Absorption en fonction de la concentration en chlorure de sodium.

Courbe 1 : eau bidistillée ; courbe 2 : eau bidistillée + 100µg/l de Manoxol O.T.

b) étalonnage

Les courbes d'étalonnage (fig.7 et 8) ont été obtenues en réalisant des extractions sur de l'eau de mer contenant des quantités connues de détergents anioniques : laurylsulfate de sodium (L.S.), dioctylsulfosuccinate de sodium (Manoxol O.T.), et Teepol commercial.

Les courbes de la figure 7 traduisent les résultats fournis par les procédés A et B lorsque la concentration en détergent de la phase aqueuse est comprise entre 10 et 500 µg/l. Le procédé A donne une absorption proportionnelle à la concentration dans tout l'intervalle étudié tandis que le procédé B ne conduit à une réponse linéaire que pour des concentrations inférieures à 200 µg/l.

Le procédé A (fig.7) applicable dans la zone de concentration 10-500 µg/l a une sensibilité de 10 µg/l (limite de détection 5 µg/l). Quant au procédé B (fig.8) valable pour des concentrations inférieures à 200 µg/l, sa sensibilité est de 6 µg/l (limite de détection 3 µg/l).

B. Mode opératoire

1. Réactifs

La solution aqueuse de sulfate d'orthophénanthroline cuivrique (0,025M) est préparée en dissolvant 1,485g de monohydrate d'orthophénanthroline pour analyse et 0,623g de sulfate de cuivre pentahydraté pour analyse dans 100 ml d'eau bidistillée dans un appareil en quartz.

Les solutions standards à 1mg/ml de laurylsulfate de sodium B.D.H. (L.S.), de Manoxol O.T. (dioctylsulfosuccinate de sodium) SCHUCHARDT, d'Hyamine 1622 ROHM et HAAS et de bromure de cétyltriméthylammonium EASTMAN KODAK sont préparées par dissolution de 1g de ces produits dans 1 litre d'eau bidistillée puis diluées peu de temps avant utilisation. Le chlorure de sodium et l'acide chlorhydrique sont des produits pour analyse ; la méthylisobutylcétone est redistillée avant usage.

2. Extraction

a) procédé A

On acidifie jusqu'à pH 2 par addition de 10 ml d'acide chlorhydrique normal, 1 litre d'eau de mer filtrée sur filtre MILLIPORE 0,45 micron. On introduit alors en agitant légèrement 10 ml de sulfate d'orthophénanthroline cuivrique 0,025 M et l'on attend cinq minutes. On ajoute ensuite 25 + 18 ml de méthylisobutylcétone (ces 18 ml correspondent à la solubilité de la méthylisobutylcétone dans l'eau de mer) et l'on agite vigoureusement l'ampoule pendant une minute. On laisse décanter cinq minutes et, après séparation des deux phases, on introduit le solvant dans une ampoule de 100 ml. On effectue alors une seconde extraction de la solution aqueuse par 25 ml de méthylisobutylcétone qui sont introduits, après agitation et décantation, dans la même ampoule de 100 ml. Lorsque les gouttelettes d'eau en suspension ont été éliminées, le volume de solvant est ajusté à 50 ml dans une fiole jaugée. On mesure alors l'absorption A_1 de cette solution.

b) procédé B

Le mode opératoire est le même que précédemment sauf en ce qui concerne le volume de méthylisobutylcétone utilisé : deux fois 12,5 ml soit au total 25 ml dont l'absorption a pour valeur B_1.

c) essai à blanc

La salinité de l'eau de mer à analyser pouvant varier d'un échantillon à l'autre et modifier par conséquent l'absorption de la phase organique (fig.6), il est nécessaire de réaliser un essai à blanc sur l'échantillon dans lequel est contenu le détergent à doser. Cette eau de mer doit contenir au moment de l'essai moins de 1% du détergent initialement présent et conserver une composition sensiblement constante (concentration en chlorure, en complexe..) pour que les résultats obtenus soient significatifs.

Lors d'une extraction par le procédé A, la consommation en orthophénanthroline cuivrique est de 10^{-7} M en l'absence de détergent (dans ces conditions plusieurs extractions consécutives par le même procédé A donnent effectivement

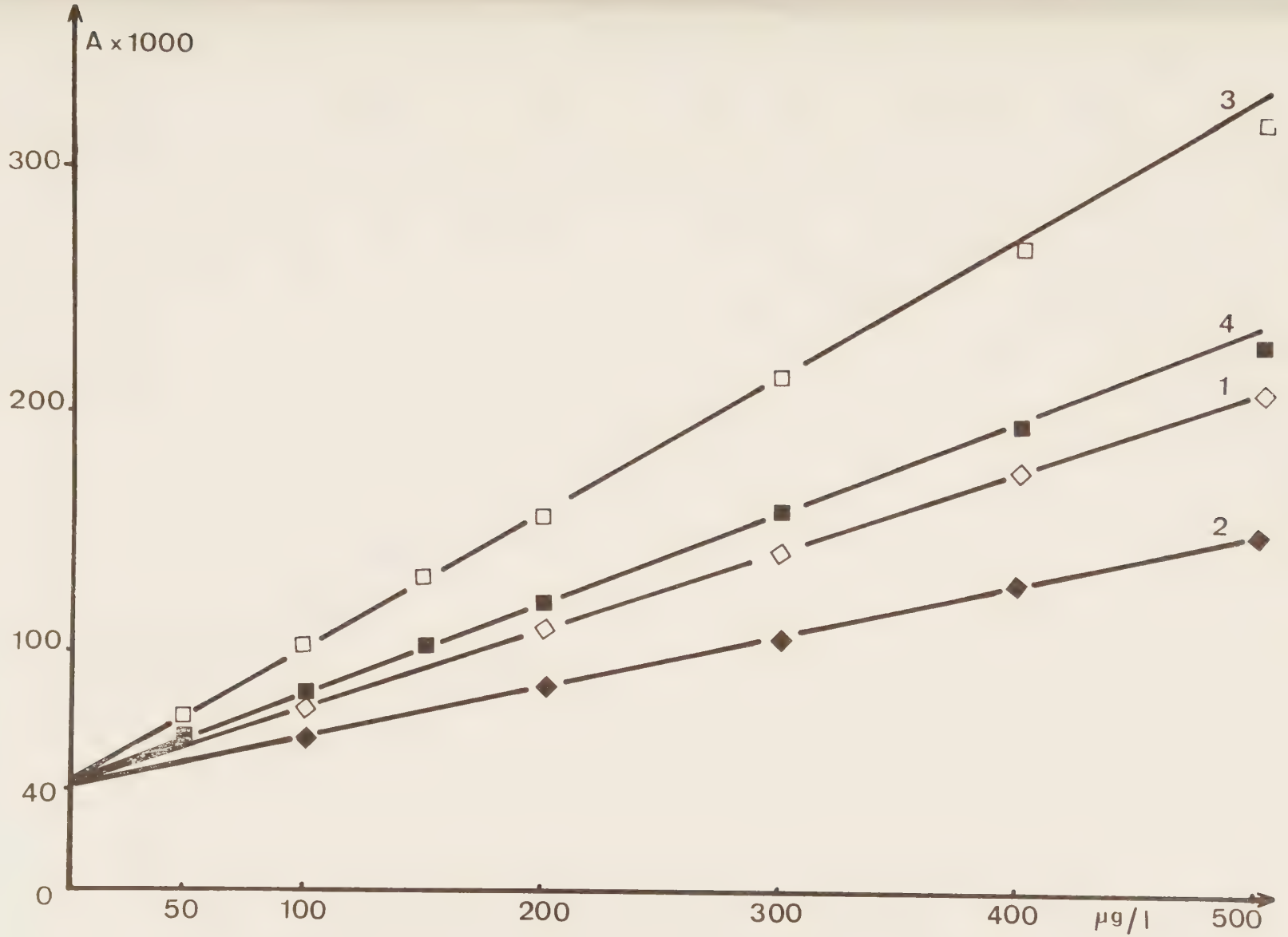

Figure 7

Courbes d'étalonnage pour des concentrations en détergents anioniques comprises entre 10 et 500 µg/l. Absorption en fonction de la concentration en détergent.
Courbe 1 : laurylsulfate de sodium, procédé A ; courbe 2 : Manoxol O.T., procédé A ; courbe 3 : laurylsulfate de sodium, procédé B ; courbe 4 : Manoxol O.T., procédé B.

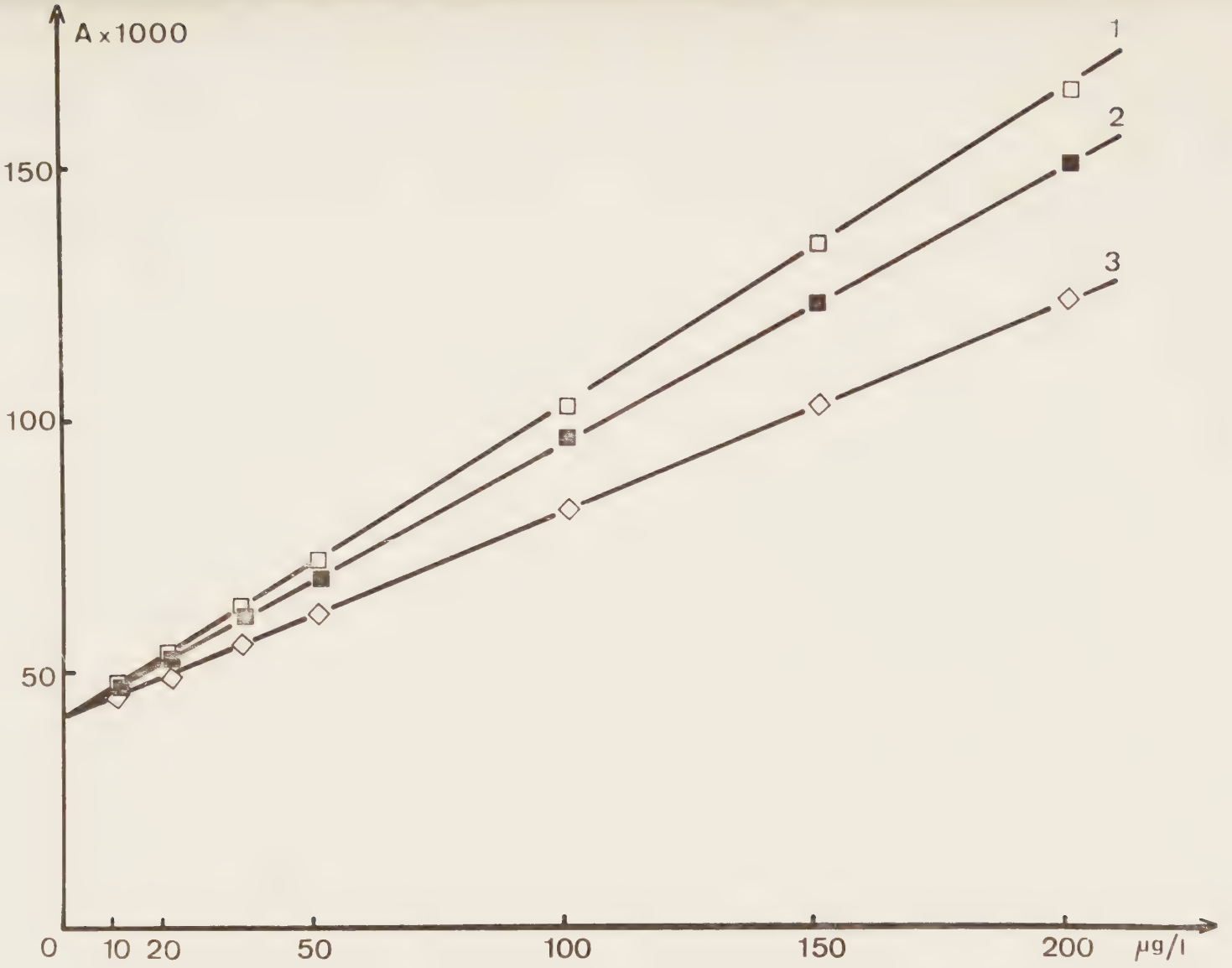

Figure 8

Courbes d'étalonnage pour des concentrations en détergents anioniques comprises entre 10 et 200 µg/l (procédé B).
Absorption en fonction de la concentration en détergent.
Courbe 1 : laurylsulfate de sodium ; courbe 2 : Manoxol O.T.; courbe 3 : Teepol commercial .

une absorption A_1 constante) et de 2.10^{-7} M environ en présence de 100 µg de laurylsulfate de sodium. La concentration initiale en complexant étant $2,5.10^{-4}$ M, il n'y a donc pas de diminution notable de cette concentration lors d'une série d'extractions. De même, le rendement de l'extraction des ions chlorure étant très faible (inférieur à 0,01%), la salinité du milieu varie très peu.

Lors d'une série d'extractions, les différentes concentrations restant sensiblement constantes, il est logique d'effectuer l'essai à blanc sur une solution dont la teneur en détergent est au plus égale à 1% de la teneur initiale. Pour cela, si la première extraction a été faite par le procédé A, donc avec un rendement de 90%, il faut extraire une seconde fois la solution aqueuse par le même procédé avant de réaliser l'essai à blanc. Si la première extraction a été faite suivant le procédé B, donc avec un rendement de 76%, il faut extraire de nouveau par 3 fois 25 ml de solvant avant de réaliser l'essai à blanc. Celui-ci est alors obtenu par une dernière extraction utilisant 25 ml de méthylisobutylcétone dont l'absorption a pour valeur A_o.

d) détermination de la concentration en détergent

Une fois réalisée la courbe d'étalonnage, le report sur cette courbe de la différence d'absorption A_1-A_o (ou B_1-A_o) donne la concentration du détergent dans l'échantillon à doser en équivalent laurylsulfate ou Manoxol O.T.

e) spectrophotométrie d'absorption atomique

Le cuivre est dosé à 3247 Å, la radiation étant émise par une lampe à cathode creuse cuivre-manganèse (intensité de 10 mA). La flamme est une flamme air-acétylène la plus oxydante possible afin d'éviter la formation d'un panache lumineux lors du passage de la méthylisobutylcétone dans le brûleur. Ceci est obtenu par combustion de 4,4 l/min d'air comprimé et de 0,7 l/mn d'acétylène. La fente du monochromateur est de 100 microns ; le faisceau lumineux incident diaphragmé par une fente rectangulaire horizontale de 1,5 mm de hauteur passe à 4mm au-dessus du brûleur, ce qui correspond au maximum d'absorption.

C. Résultats expérimentaux et précision

Etant donné l'appareillage utilisé, on ne peut déterminer la valeur de la transmission qu'à ± 0,25% près, ce qui correspond à ± 1,5 µg d'équivalent laurylsulfate de détergent et entraîne une erreur relative importante (10% pour 15 µg) pour les faibles concentrations.

Pour des concentrations supérieures à 50 µg/l cette cause d'erreur devient négligeable et la précision de la méthode est alors limitée à 5% par la reproductibilité des extractions. Les résultats de dosages systématiques réalisés sur des solutions de concentrations connues sont regroupés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Dosages du laurylsulfate de sodium (L.S.) dans l'eau de mer

L.S. ajouté µg/l	Procédé	Analyse	L.S. trouvé µg/l	Valeur moyenne µg/l	Variance
+ 100	B	1	98	100 ± 3	3,5
+ 100		2	103		
+ 100		3	100		
+ 200	A	1	196	198 ± 5	7
+ 200		2	196		
+ 200		3	204		
+ 300	A	1	306	302 ± 4	3
+ 300		2	300		
+ 300		3	300		
+ 500	A	1	500	502 ± 4	3
+ 500		2	506		
+ 500		3	500		

Nous avons effectué d'autre part des analyses sur des eaux de mer en provenance de divers points de la rade de BREST, de l'avant-port, de la côte finistérienne et du large. Ces résultats, vérifiés par la méthode des additions standards, sont donnés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Analyses d'échantillons d'eau de mer polluée

Provenance de l'échantillon	Procédé	Concentration traduite en µg/l de L.S.	L.S. ajouté en µg/l	Concentration totale trouvée (µg/l de L.S.)
Penfeld (1)	A	204	50	252
Penfeld (2)	B	100	10	111
Port de Brest	B	47	10	57
Rade de Brest	B	21	10	30
Atlantique au large de Brest	B	3	-	-

D. Interférences

Deux types de substances sont susceptibles de provoquer des interférences dans le cas de la méthode proposée. En premier lieu, les composés organiques ionisables tels les acides carboxyliques, les acides aminés et les protéines.Ces produits peuvent en effet, soit modifier le rendement par formation d'un complexe aux dépens de l'orthophénanthroline cuivrique, soit former une association d'ions extractible. Nous avons vérifié que, pour les teneurs indiquées, l'acide benzoïque (10mg/l), l'acide phtalique (10mg/l), l'acide succinique (10mg/l) ou l'acide glutamique (10mg/l) n'interfèrent pas et qu'il en est de même pour l'insuline (2mg/l) en réalisant plusieurs extractions successives d'eau de mer contenant ces

produits. Les résultats obtenus en extrayant 1 litre d'eau de mer à pH 2 par 25ml de solvant, la concentration en complexant étant de $2,5.10^{-4}$M, sont regroupés dans le tableau X.

TABLEAU X

Interférences dues aux composés organiques
Absorption en fonction du nombre d'extraction.

Echantillon	1ère extraction (A x 1000)	2ème extraction (A x 1000)	3ème extraction (A x 1000)
Eau de mer	41	41	41
Eau de mer + 10 mg acide benzoïque	42	43	42
Eau de mer + 10 mg acide succinique	43	42	42
Eau de mer + 10 mg acide glutamique	45	45	44
Eau de mer + 10 mg acide phtalique	47	47	47
Eau de mer + 2 mg insuline	41	41	41

Les dérivés minéraux sont également susceptibles de perturber l'extraction du détergent : cations pouvant se substituer au cuivre dans son complexe avec l'orthophénanthroline, anions capables de former avec le cation complexe une association d'ions extractible, ou enfin composés susceptibles de détruire le cation complexe. Le comportement des différents produits étudiés, éventuellement

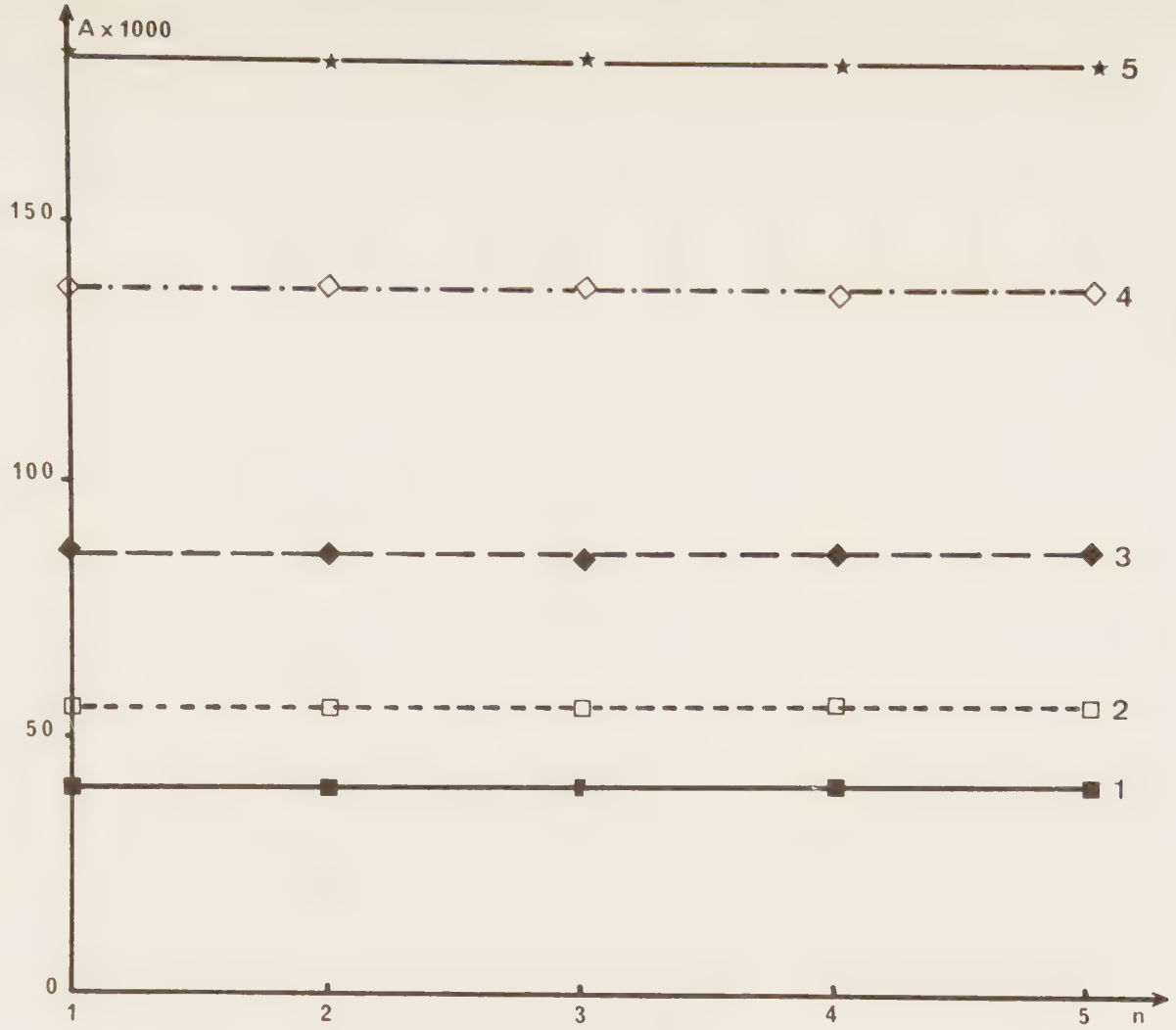

Figure 9

Interférences des dérivés minéraux. Absorption en fonction du nombre n d'extraction (pH 2, $c=2,5.10^{-4}M$, méthylisobutylcétone :25 ml).
Courbes 1 : eau de mer pure ou : 3g/l HSO_4^- ou 0,2g/l $H_2PO_4^-$, ou 10 mg/l Br^- ou 2 mg/l I^-, ou 10 mg/l Co(II) ou 10 mg/l Ni(II) ; courbe 2 : 30 mg/l Fe^4(III) ; courbe 3^4: 1 mg/l ClO_4^- ; courbe 4 : 1 mg/l NO_3^- ; courbe 5 : 20 mg/l SCN^-.

présents dans les eaux de mer polluées, est résumé dans la figure 9.

Les ions suivants : Co(II) (10mg/1), Ni(II) (10mg/1), HSO_4^- (3g/1), $H_2PO_4^-$ (0,2g/1), Br^- (10mg/1), I^- (2mg/1), ne provoquent pas d'accroissement de l'absorption.

Fe(III) (30mg/1), ClO_4^- (1mg/1), SCN^- (20mg/1), NO_3^- (1mg/1) sont extraits avec un rendement faible et constant. Ils provoquent une augmentation égale de l'absorption du blanc (A_o) et de l'échantillon (A_1 ou B_1).

H_2S (1mg/1) doit être éliminé par oxydation. Il suffit d'ajouter 10 ml d'eau oxygénée à 20 volumes avant l'acidification de l'échantillon à analyser.

Nous avons vérifié enfin que la présence de détergents non-ioniques tertiooctylphénol polyoxyéthylé (Triton X 100) (1mg/1), acide stéarique polyoxyéthylé (Mergital ST 30) (1mg/1) ou alcool laurique polyoxyéthylé (Mergital LM 11) (1mg/1) ne perturbe pas le dosage du Manoxol O.T. (200 µg/1).

E. Généralisations de la méthode

1. Dosage des détergents anioniques dans les eaux douces

La méthode mise au point pour l'eau de mer peut être utilisée pour le dosage des détergents anioniques en milieu eau douce. Il est alors nécessaire d'ajouter à la solution à analyser une certaine quantité de chlorure de sodium (30g/1) afin, d'une part, d'éviter la formation d'émulsion rendant difficile la décantation et, d'autre part, d'opérer dans un milieu suffisamment semblable à l'eau de mer pour que les conclusions concernant les interférences étudiées demeurent valables. Les résultats de deux séries de dosages d'eaux de rivière sont regroupés dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Analyses d'eaux de rivière du Finistère

Echantillon eau de rivière du Finistère	Procédé	Analyse	Concentration traduite en µg/1 de L.S.	Valeur moyenne
1	B	1	132	128 ± 4
		2	125	
		3	128	
2	B	1	80	81 ± 4
		2	87	
		3	85	

2. Dosage des détergents cationiques

a) principe

Cette méthode d'analyse des détergents anioniques peut être modifiée pour permettre le dosage des détergents cationiques par différence. En effet, si l'on ajoute à une solution aqueuse contenant un détergent cationique R^+ un excès connu de détergent anionique R'^-, il y a formation de l'association d'ions $R^+ R'^-$ plus stable que l'association $(oph)_3Cu^{2+}$ $2R'^-$. La teneur en ions R'^- restant est alors déterminée par le procédé A ou B ; la connaissance des concentrations initiale et finale en R'^- permet de calculer la quantité de détergent cationique initialement présente.

b) étalonnage

Afin d'obtenir une courbe donnant directement la concentration en détergent cationique en fonction de l'absorption du solvant après extraction, nous avons réalisé des étalonnages (fig.10) en extrayant par le procédé A des solutions

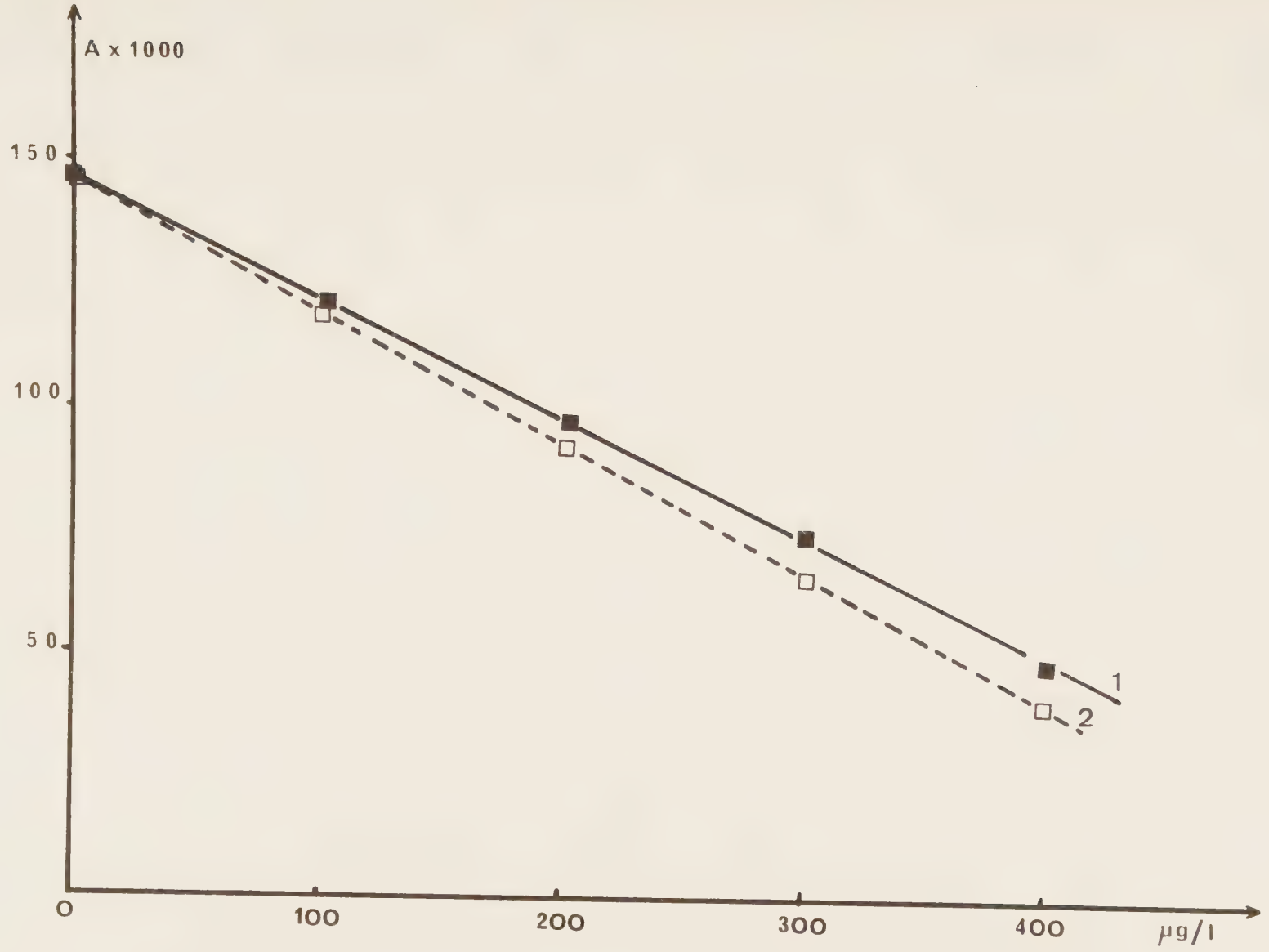

Figure 10

Courbes d'étalonnage des détergents cationiques.
Absorption en fonction de la concentration en détergent;
Courbe 1 : Hyamine 1622 ; courbe 2 : C.T.A.B.

contenant 30g/l de NaCl, 500 µg/l de Manoxol O.T. et des concentrations connues d'Hyamine 1622 ou de bromure de cétyltriméthylammonium (C.T.A.B.).

c) mode opératoire

A 1 litre de la solution contenant le détergent cationique à doser, l'on ajoute 30g de chlorure de sodium et l'on effectue alors une extraction par le procédé A ou B afin de déterminer la valeur de l'absorption du blanc ; soit C_o cette valeur. On ajoute ensuite à la solution 500 µg de Manoxol O.T. et l'on extrait cette phase aqueuse par le procédé A ou B. Soit C_1 la valeur de l'absorption de la méthylisobutylcétone extraite.

d) détermination de la concentration en détergent cationique

Le report sur la courbe d'étalonnage de la différence C_1-C_o donne directement la concentration en équivalent µg/l de C.T.A.B. ou d'Hyamine 1622.

e) résultats et précision

Nous avons regroupé dans le tableau XII les résultats concernant le dosage de solutions d'Hyamine 1622 dans l'eau. Les valeurs obtenues montrent que la reproductibilité du procédé est bonne et qu'il est possible d'utiliser la méthode des additions standards.

La méthode décrite permet le dosage rapide de quantités de détergents cationiques supérieures à 20 µg/l (limite de détection 10 µg/l). Elle n'est pas limitée vers les concentrations supérieures. La précision est faible (de l'ordre de 20%) pour des concentrations inférieures à 100 µg/l mais elle atteint 5% pour des concentrations supérieures à 300 µg/l.

Dans ce cas également, les détergents non-ioniques (Triton X 100, Mergital LM 11, Mergital ST 30) à des concentrations de l'ordre de 1mg/l ne perturbent pas le dosage.

TABLEAU XII

Dosages d'Hyamine 1622 dans l'eau

Hyamine 1622 (µg/l)	Procédé	Analyse	Résultat exprimé en µg/l d'Hyamine 1622
200	A	1	202
		2	210
		3	190
Solution inconnue	A	1	136
Solution inconnue + 100 µg/l	A	1	242

F. Conclusion

La méthode que nous venons de décrire permet un dosage rapide dans l'eau de mer ou dans l'eau douce de concentrations en détergents anioniques comprises entre 10 et 500 µg/l. La précision est de l'ordre de 5% pour des teneurs supérieures à 50 µg/l. Le procédé de détermination des détergents cationiques dérivé du mode opératoire précédent est utilisable pour des concentrations supérieures à 20 µg/l, la précision étant comprise entre 5 et 20%.

L'extraction d'une association d'ions contenant un anion à doser et un élément métallique, combinée à une détermination du métal par spectrophotométrie d'absorption atomique, est donc un procédé d'analyse applicable au dosage avec une bonne précision et un minimum d'interférences, des espèces anioniques dissoutes à l'état de traces en milieu marin.

V. - METHODE DE DOSAGE DES TRACES DE DETERGENTS NON-IONIQUES DISSOUS

Pour compléter l'étude de la pollution de l'eau de mer par les détergents, nous avons cherché à mettre au point une méthode permettant un dosage rapide et suffisamment précis (10%) de quantités de détergents non-ioniques dissous supérieures à 20 µg/l.

Les procédés de dosage de faibles quantités de ces produits sont peu nombreux et pour des concentrations inférieures ou égales au mg/l trois types de méthodes seulement sont envisageables. La chromatographie sur couche mince utilisée par PATTERSON et Coll. (87) pour doser 0,1mg/l de surfactant présente l'avantage de permettre l'identification des composés, mais c'est une méthode longue et délicate à mettre en oeuvre. Les procédés fondés sur la précipitation du détergent non-ionique par un hétéropolyacide sont applicables à des solutions contenant plus de 1mg/l de produit. Ainsi la méthode, mise au point par SHAEFFER et Coll. (88) puis modifiée par OLIVER et Coll. (89), permet de déterminer par gravimétrie du complexe acide phosphomolybdique (ou silicotungstique) -détergent non-ionique-chlorure de baryum des teneurs de 10mg/l. STEVENSON (90) a évalué des concentrations dix fois plus faibles en redissolvant le précipité dans l'acide sulfurique et en effectuant une spectrophotométrie à 520 nm. La méthode au cobaltithiocyanate d'ammonium proposée initialement par GNAMM (91) dans un but qualitatif a été reprise par VAN DER HOEVE (92) et WURZSCHMITT (93) qui ont modifié le réactif. BROWN et Coll.(94) l'ont utilisé pour des concentrations supérieures à 100mg/l, puis CRABB et Coll. (95) et GREFF et Coll. (96) pour des quantités de l'ordre du mg/l. Elle implique le dosage spectrophotométrique à 620 nm ou à 320 nm du complexe cobaltithiocyanate d'ammonium - détergent non-ionique extrait dans un solvant apolaire (benzène, solvants chlorés).

Le procédé que nous décrivons est dérivé de cette méthode. Il est fondé sur l'extraction par le benzène du complexe cobaltithiocyanate d'ammonium - détergent non-ionique, le transfert de ce composé dans la méthylisobutylcétone après évaporation du benzène, puis le dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique du cobalt contenu dans la méthylisobutylcétone. Il est ainsi possible de déterminer en moins d'une heure des concentrations de détergents non-ioniques supérieures à 20 µg/l.

A. *Principe et mise du point*

1. Principe

La grande sensibilité et l'absence d'interférences de la spectrophotométrie d'absorption atomique peuvent permettre l'amélioration de deux types de méthodes de dosage des détergents non-ioniques : les méthodes fondées sur la précipitation du détergent par un hétéropolyacide et les méthodes au cobaltithiocyanate. Dans le premier cas c'est le métal constitutif de l'hétéropolyacide qui sera dosé (molybdène ou tungstène) et dans le second, ce sera le cobalt extrait.

SHERIDAN et Coll. (97) ont déterminé ainsi des concentrations importantes de détergents non-ioniques (100mg/l) après précipitation par de l'acide phosphomolybdique. Cependant le molybdène n'est pas un métal aussi aisément dosable par spectrophotométrie d'absorption atomique que le cobalt, la sensibilité étant médiocre d'une part (1 ppm contre 0,1 ppm pour le cobalt), de nombreuses interférences ayant été signalées (98) d'autre part. Nous avons donc été amenés à utiliser, pour l'analyse de très faibles concentrations de détergents non-ioniques, la détermination par spectrophotométrie d'absorption atomique du cobalt, après extraction par le benzène du complexe cobaltithiocyanate d'ammonium - détergent non-ionique, et transfert du complexe dans le méthylisobutylcétone.

2. Mise au point

a) extraction

Afin de déterminer les meilleures conditions opératoires, nous avons étudié l'influence du pH et de la salinité de la phase aqueuse sur le rendement

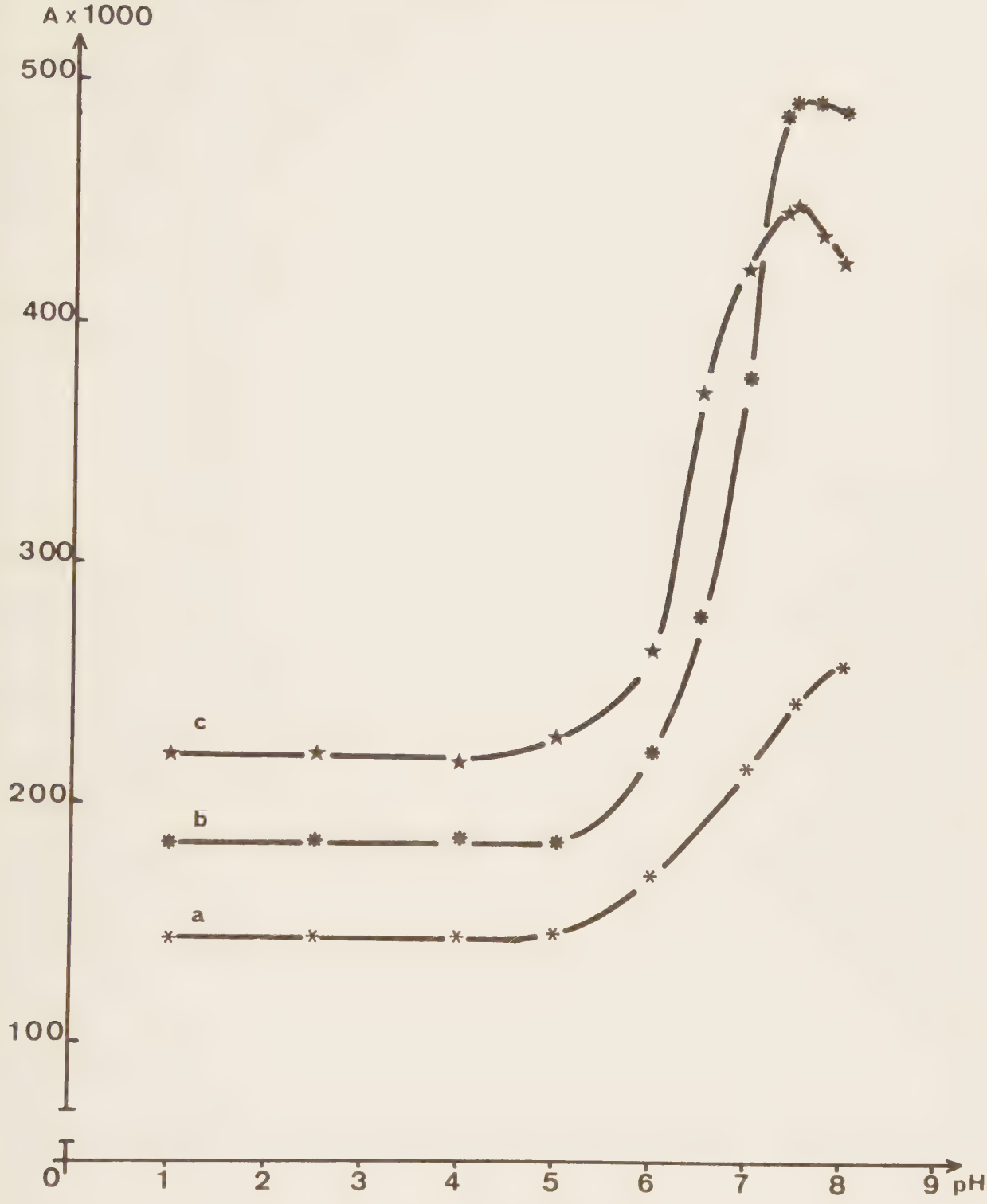

Figure 11

Influence du pH sur l'extraction de 10mg/l de Triton X 100 dans différents milieux.

Absorption de la solution cétonique en fonction du pH.
courbe a : eau distillée ; courbe b : eau distillée et chlorure de sodium 5 M ;
courbe c : eau distillée et chlorure d'ammonium 5 M.

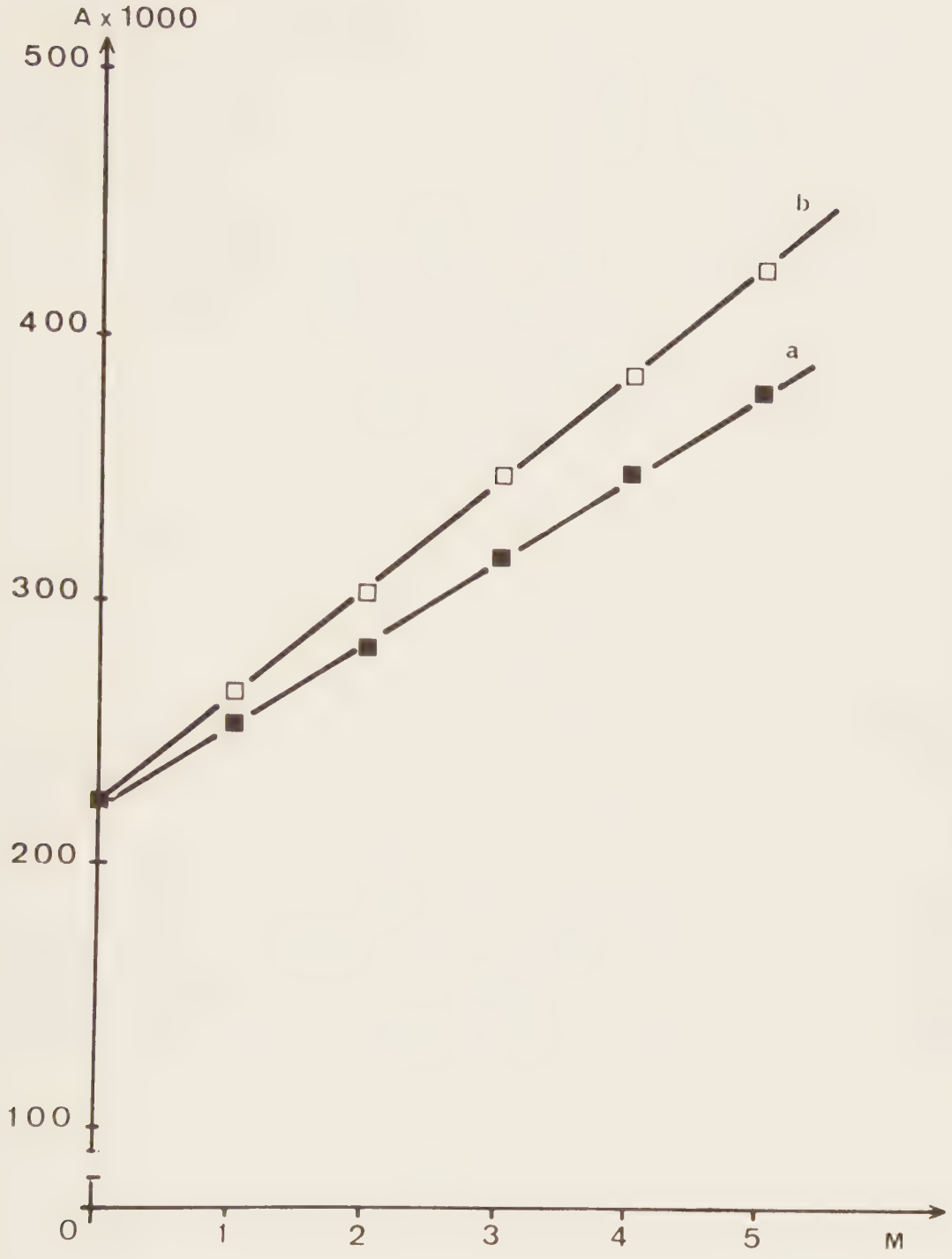

Figure 12

Influence de la salinité à pH 7 sur l'extraction de 10mg/l de Triton X 100.
Absorption de la solution cétonique en fonction de la molarité.
courbe a : chlorure de sodium ; courbe b : chlorure d'ammonium.

de l'extraction. Ceci a été réalisé en extrayant 100ml d'eau distillée contenant 1mg de Triton X 100 (TX 100) et 15ml de cobaltithiocyanate d'ammonium approximativement molaire (GREFF et Coll. (96)) par 30ml de benzène. La valeur du pH est ajustée par addition d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque ou de soude concentrés. Nous admettons dans cette étude que le rendement de l'extraction est proportionnel à la concentration en cobalt déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique dans la méthylisobutylcétone après le transfert de solvant.

La figure 11 résume les résultats obtenus en ce qui concerne l'influence du pH. Pour un milieu ne contenant ni chlorure de sodium ni chlorure d'ammonium, le rendement croît jusqu'à pH 8 (courbe a), pour un milieu 5 M en chlorure de sodium il croît jusqu'à pH 7,5 (courbe b), et jusqu'à pH 7 pour un milieu 5 M en chlorure d'ammonium (courbe c). A partir de ces valeurs, il y a décomposition du cobaltithiocyanate et il est, pour cette raison, préférable de réaliser l'extraction en milieu légèrement plus acide (0,1 unité de pH). Enfin, quels que soient le pH et la salinité, l'absorption de l'essai à blanc est inférieur à $2,2\ 10^{-3}$, le pH de la phase aqueuse variant de moins de 0,05 unité au cours d'une extraction.

Les courbes de la figure 12 obtenues à pH 7 dans les mêmes conditions que précédemment montrent que le rendement de l'extraction croît lorsque la salinité du milieu augmente ; jusqu'à cette valeur de pH, le chlorure d'ammonium est préférable au chlorure de sodium.

Nous avons par ailleurs étudié l'influence du temps de réaction sur le rendement. Les valeurs reportées dans le tableau XIII confirment que l'équilibre est pratiquement atteint après 15 minutes et qu'il n'est pas nécessaire d'attendre davantage avant de réaliser l'extraction. Nos expériences montrent également qu'entre 18° et 25°C, la température n'a pas d'influence sur le rendement.

TABLEAU XIII

Influence du temps de réaction sur l'extraction en milieu NaCl 5M de 1mg/1 de Triton X 100.

Durée de réaction (mn)	Absorption de la méthylisobutylcétone (X 1000)
2	79
5	81
10	83
15	84
30	84
120	85

Compte tenu de nos études, nous avons choisi de réaliser l'extraction à pH 7,4, en présence de chlorure de sodium 5 M, le temps de réaction étant fixé à 15 minutes. Dans ces conditions, le rendement de l'extraction de 125ml de solution par 30ml de benzène est environ de 90% et celui de l'extraction de 625ml par 30ml de benzène de 60%, ce qui correspond à un coefficient de partage de l'ordre de 35.

b) étalonnage

Les courbes d'étalonnage (figures 13 et 14) ont été obtenues en réalisant des extractions sur de l'eau distillée contenant des quantités connues de détergents non-ioniques : Triton X 100 (Tertiooctylphénol éthoxylé 9-10 fois), Mergital LM 11 (alcool laurique éthoxylé 11 fois), Mergital ST 30 (acide stéarique éthoxylé 30 fois) et Sinnopal PN 17 (nonylphénol éthoxylé 17 fois).

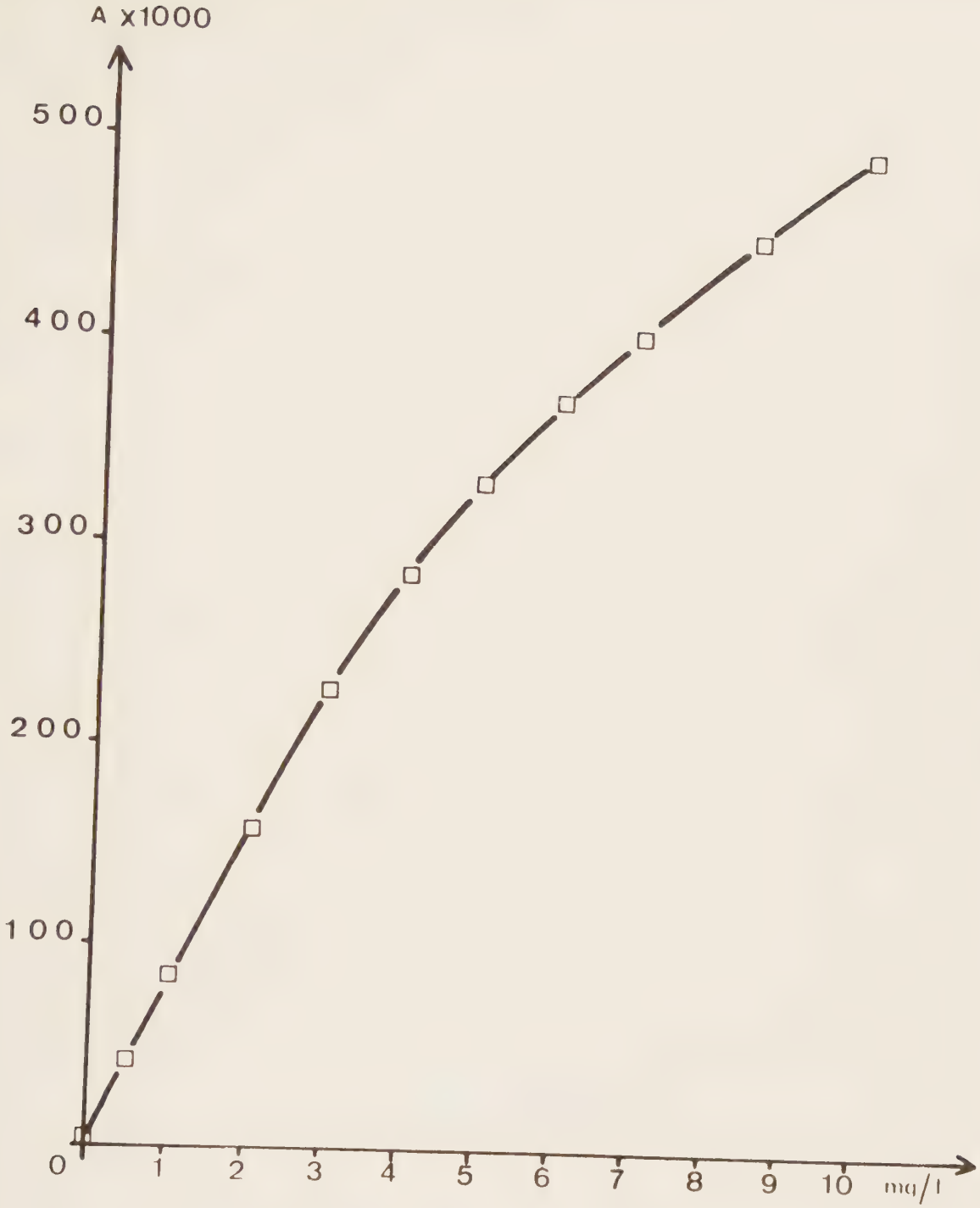

FIGURE 13

Courbe d'étalonnage pour des concentrations en Triton X 100 comprises entre 0 et 10 mg/1 .

Absorption de la solution cétonique en fonction de la concentration.

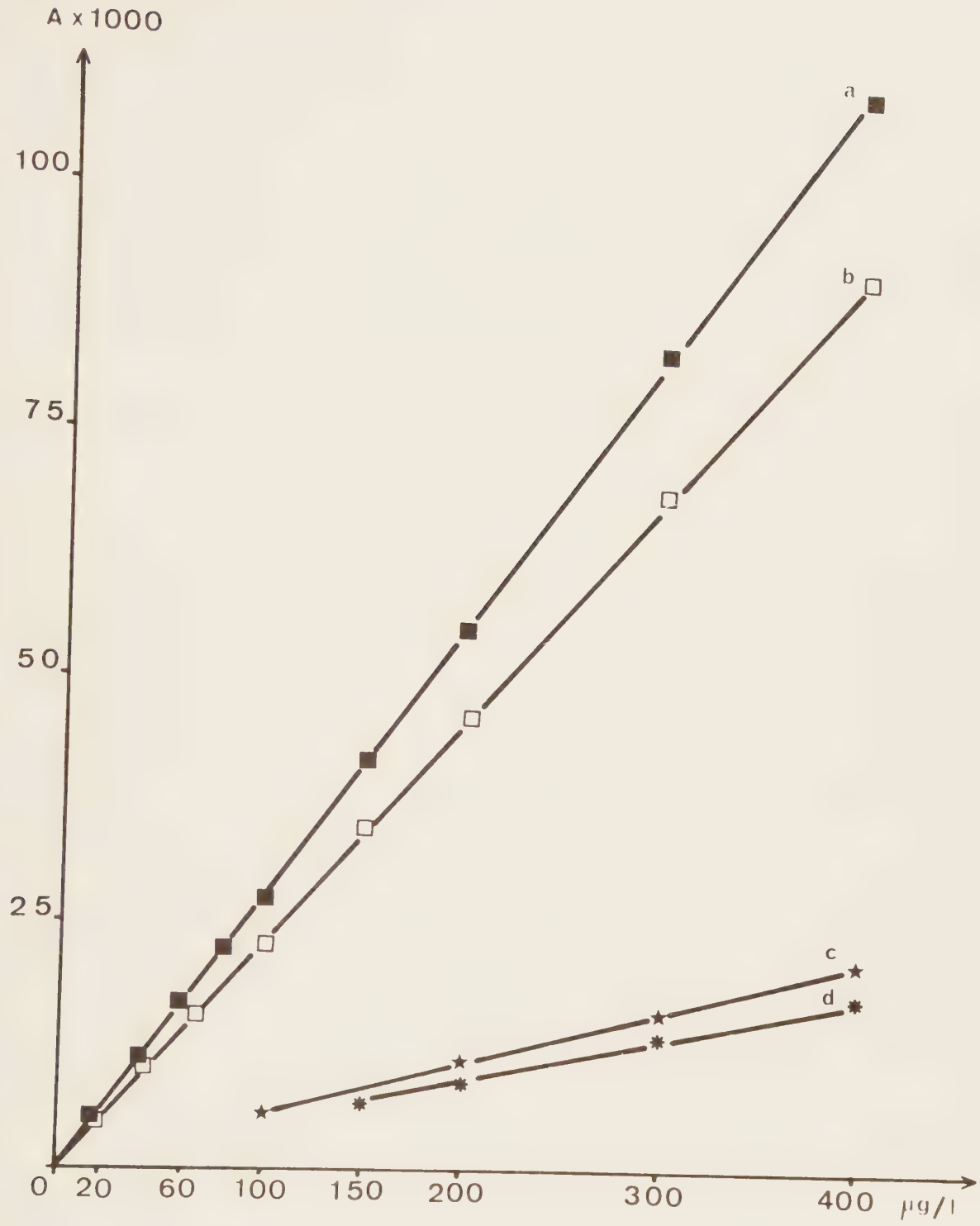

Figure 14

Courbes d'étalonnage pour des concentrations en détergents non-ioniques comprises entre 0 et 400 µg/l.
Absorption de la solution cétonique en fonction de la concentration.
Courbe a : Triton X 100 ; courbe b : Mergital LM 11 ; courbe c : Sinnopal PN 17 ; Courbe d : Mergital ST 30.

La courbe de la figure 13 traduit les résultats de l'extraction de 100ml d'échantillon contenant entre 0 et 10mg de Triton X 100 par litre. Le procédé donne une réponse linéaire pour les teneurs inférieures à 3mg/l.

Les courbes de la figure 14 montrent, quant à elles, que pour des concentrations de détergents non-ioniques comprises entre 0 et 400 µg/l (500ml d'échantillon extraits par 30ml de benzène),l'absorption est proportionnelle à la concentration et que la sensibilité du procédé est de 20 µg de Triton X 100 par litre (limite de détection 10 µg/l).

B. Mode opératoire

1. Réactifs

La solution de cobaltithiocyanate d'ammonium environ 1 M est préparée selon la méthode décrite par GREFF et Coll. (96) en dissolvant 620g de thiocyanate d'ammonium pour analyse et 280g de nitrate de cobalt hexahydraté pour analyse dans 300ml d'eau distillée, le volume étant ajusté à 1000ml une fois la température de la solution revenue à 20°C. Le réactif est ensuite extrait deux fois par 200ml de benzène puis filtré sur filtre MILLIPORE 0,45 micron. Il est alors utilisable immédiatement. S'il doit être utilisé quelques jours plus tard, il est nécessaire, juste avant usage, de le traiter par 100ml de benzène.

Le chlorure de sodium, le chlorure d'ammonium, la soude, l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique et le benzène utilisés sont des produits pour analyse. La méthylisobutylcétone pure est redistillée avant usage.

Les solutions standards de détergents non-ioniques à 100 µg/ml sont préparées par dissolution de 100mg de Triton X 100 , de Mergital LM 11, de Mergital ST 30 ou de Sinnopal PN 17 dans un litre d'eau distillée.

Avant utilisation, la verrerie est nettoyée au mélange sulfochromique rincée trois fois à l'eau distillée, une fois à l'alcool méthylique, puis séchée à l'air chaud.

2. Extraction

Dans 500ml de l'échantillon à doser filtré au préalable sur filtre MILLIPORE 0,45 micron, on dissout 150g de chlorure de sodium pour analyse et on ajoute 75ml de la solution de cobaltithiocyanate d'ammonium. On ajuste ensuite le pH du mélange à la valeur 7,4 par addition d'ammoniaque concentrée et l'on attend quinze minutes. On agite alors pendant une minute la phase aqueuse avec 30ml de benzène pour analyse et on laisse décanter trois minutes.

3. Transfert de solvant

La phase benzénique est centrifugée pendant trois minutes à 2000t/mn. On en prélève alors 25ml que l'on introduit dans un ballon de 250ml. Cette solution est ensuite évaporée sous vide à l'évaporateur rotatif (Büchi Rotavapor) en deux temps : le ballon est tout d'abord maintenu juste en contact avec le bain-marie (température 60°C environ) afin d'obtenir une évaporation lente puis, lorsque le benzène a été éliminé, le ballon est immergé totalement afin de supprimer les gouttelettes d'eau restantes. Le résidu est alors redissous dans 10 ml de méthylisobutylcétone.

4. Spectrophotométrie d'absorption atomique

Le cobalt est ensuite dosé dans la méthylisobutylcétone à 2407 Å. Le courant utilisé pour la lampe est de 10 mA. La fente du monochromateur est de 100 microns. Le faisceau lumineux incident passe à 4 mm au-dessus du brûleur et la flamme est une flamme air-acétylène très oxydante. Dans ces conditions, une très faible variation du rapport air-acétylène entraîne une grande variation de l'absorption ce qui rend nécessaire, avant chaque dosage, de vérifier l'absorption d'une solution de référence de cobaltithiocyanate d'ammonium dans la méthylisobutylcétone.

5. Détermination de la concentration en détergent

Un essai à blanc ayant quelle que soit la salinité du milieu une absorption inférieure à $2,2\ 10^{-3}$, il suffit pour déterminer la concentration de la solution de reporter la valeur de l'absorption mesurée sur la courbe d'étalonnage.

C. Résultats expérimentaux et précision

Etant donné l'appareillage utilisé, on ne peut déterminer la valeur de la transmission qu'à ± 0,25% près, ce qui correspond à une erreur de 10% pour des concentrations supérieures à 50 µg/l de Triton X 100 et de 50% pour des teneurs de l'ordre de 20 µg/l.

Des résultats d'analyses systématiques réalisées sur des solutions de Triton X 100 de concentration connue sont regroupés dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

Dosages du Triton X 100 dans l'eau distillée et dans l'eau de mer

Echantillon	Analyse	TX 100 ajouté (µg/l)	TX 100 trouvé (µg/l)	valeur moyenne (µg/l)
eau distillée	1	20	20	20 ± 6
	2	20	15	
	3	20	26	
eau distillée	1	50	55	53 ± 3
	2	50	55	
	3	50	50	
eau de mer	1	100	100	102 ± 4
	2	100	100	
	3	100	106	
eau de mer	1	200	195	207 ± 12
	2	200	220	
	3	200	205	

D'autre part, des analyses effectuées sur des échantillons d'eau de mer en provenance de la rade de Brest montrent que cette zone n'est pas ou très peu polluée par les détergents non-ioniques. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Analyse d'échantillons d'eau de mer de la rade de Brest

Echantillon	Analyse	concentration trouvée µg/1.	TX 100 ajouté µg/1	concentration trouvée µg/1 après addition	valeur moyenne µg/1
A	1	0	100	106	104 ± 2
	2	0	100	100	
	3	0	100	106	
B	1	0	100	108	
	2	0	100	98	103 ± 5
	3	0	100	104	
C sortie Penfeld	1	0	100	116	
	2	0	100	106	111 ± 5
	3	0	100	110	

D. Discussion

1. Extraction

a) solvant

Afin d'éviter le passage dans le solvant de cobaltithiocyanate non associé au détergent non-ionique à doser, il est nécessaire d'utiliser un solvant apolaire pour réaliser l'extraction : benzène ou hydrocarbures halogénés, le benzène ayant l'avantage d'être moins soluble dans l'eau (0,08 mg/100 g contre 1mg/100g pour le chloroforme).

b) pH et force ionique du milieu

Comme le montrent les résultats expérimentaux (figure 11), le rendement de l'extraction croît rapidement lorsque le pH du milieu augmente. En milieu chlorure de sodium 5 M, il est à pH 7,5 environ trois fois plus important qu'à pH 3, valeur à laquelle BROWN et Coll. (94) ainsi que GREFF et Coll. (96) réalisent l'extraction. D'autre part, la figure 12 traduit l'amélioration du rendement de l'extraction lorsque la force ionique du milieu augmente,ce qui est en désaccord avec les conclusions de CRABB et Coll. (95).

2. Sensibilité et limite de détection.

La sensibilité de la méthode est améliorable en augmentant soit le volume de l'échantillon extrait soit, selon le matériel de centrifugation, le volume de benzène utilisé.

De même, si après évaporation du benzène, la redissolution du complexe est effectuée dans 2 ml de méthylisobutylcétone au lieu de 10, on peut alors estimer des concentrations de Triton X 100 de l'ordre de 5 µg/l.

3. Spectrophotométrie d'absorption atomique

a) solvant

Le benzène est un solvant très combustible et son utilisation en spectrophotométrie d'absorption atomique exige des modifications techniques de l'ensemble standard brûleur-nébuliseur entraînant une perte importante de sensibilité. Les hydrocarbures halogénés ne sont pas non plus directement utilisables ; en effet, leur combustion donne une flamme très instable rendant les dosages très imprécis.

Par contre, la méthylisobutylcétone est un solvant couramment employé en spectrophotométrie d'absorption atomique à cause de la stabilité de la flamme qu'elle fournit et du gain de sensibilité qu'elle entraîne. Pour ces motifs une fois l'extraction effectuée dans le benzène, nous transférons le complexe dans la méthylisobutylcétone.

b) dosage du cobalt

A 2407 Å, le cobalt associé au thiocyanate dans la méthylisobutylcétone ne se comporte pas comme le cobalt associé au diéthyldithiocarbamate dans le même solvant ni comme le cobalt non complexé en phase aqueuse. Dans le premier cas, l'absorption est maximum pour un mélange air-acétylène non inflammable en l'absence de méthylisobutylcétone et la variation de l'absorption au voisinage du maximum en fonction du rapport air-acétylène est importante. Dans les deux derniers cas, le maximum correspond à un mélange air-acétylène inflammable et la variation de l'absorption au voisinage du maximum est très faible.

4. Structure du composé extrait

La réalisation d'une étude spectrophotométrique nous a permis de préciser la structure du composé extrait. En effet, une solution très concentrée dans la méthylisobutylcétone (D.O. à 620 nm supérieure à 1) du complexe étudié montre l'existence à 495 nm d'une bande d'absorption attribuable à la présence d'un cobalt octaédrique. Par ailleurs, deux solutions cétoniques de même concentration en cobalt, l'une de cobaltithiocyanate d'ammonium, l'autre de complexe cobaltithiocyanate détergent non-ionique, n'ont pas la même densité optique à 325 nm, longueur d'onde correspondant à l'absorption du cobalt tétraédrique. La première solution, dans laquelle tous les atomes de cobalt ont un entourage tétraédrique, a une densité optique double de celle de la seconde solution.

De ces deux expériences nous déduisons qu'il existe dans le composé un cobalt octaédrique pour un cobalt tétraédrique. La structure proposée par CRABB et Coll. (95)

$$\left[Co_n(RO)(CH_2\text{-}O\text{-}CH_2)_{6n}H\right]^{2n+}\left[Co(SCN)_4\right]^{2-}_{n}$$

respecte cette proportion et correspond donc mieux à nos résultats que la structure introduite par WURZSHMITT (93) dans laquelle tous les atomes de cobalt ont un entourage tétraédrique.

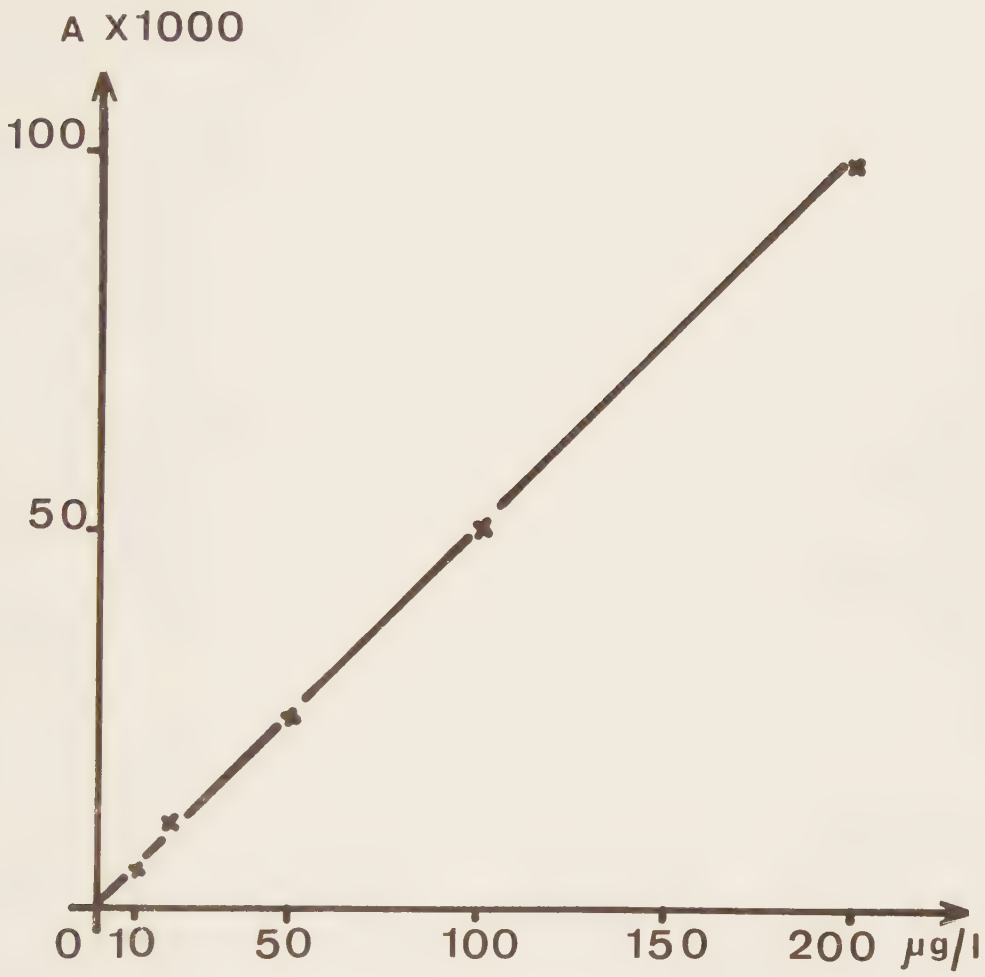

Figure 15

Courbe d'étalonnage pour des concentrations en détergents cationiques (Hyamine 1622) comprises entre 0 et 200 µg/1.
Absorption de la solution cétonique en fonction de la concentration.

5. Interférences

La méthode décrite est sensible aux interférences, en particulier à celles des détergents cationiques tels que l'Hyamine 1622, le C.T.A.B. (bromure de cétyltriméthylammonium) et le chlorure de lauryldiméthylbenzylammonium jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10 µg/l.

Les détergents anioniques (laurylsulfate de sodium et Manoxol O.T. par exemple) passent sous forme moléculaire dans le benzène ; le sodium ainsi extrait provoque une perte de sensibilité en absorption atomique par effet de matrice. Toutefois la présence de détergent anionique ne devient gênante dans les conditions opératoires décrites plus haut qu'au-dessus de 1mg/l. Si l'on réalise l'extraction à pH 7, le chlorure de sodium étant remplacé par du chlorure d'ammonium, 10 mg/l de détergent anionique n'interfèrent plus. Dans ces conditions, il y a cependant une légère perte de sensibilité et la réalisation d'une autre courbe d'étalonnage devient nécessaire.

Quelques résultats d'analyses de solutions de concentration connue en Triton X 100 en présence de détergents ioniques sont donnés dans le tableau XVI.

6. Dosage des détergents cationiques

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, les détergents cationiques interfèrent jusqu'à de très faibles concentrations.

En fait, dans les conditions opératoires décrites, l'Hyamine 1622 est dosable en solution jusqu'à des concentrations de 10 µg/l, la courbe d'étalonnage étant représentée sur la figure 15.

E. Conclusion

La méthode que nous venons de décrire permet un dosage rapide des solutions de détergents non-ioniques de concentration supérieure à 50 µg/l avec une précision de 10% ; elle est applicable en milieu eau douce et eau de mer. Un mode opératoire fondé sur le même principe peut être utilisé pour le dosage

TABLEAU XVI

Influence des détergents cationiques et anioniques sur la détermination du Triton X 100

Concentration en Triton X 100 (µg/l)	Milieu	Nature du détergent ionique présent	Concentration (µg/l)	Absorption X 100 (MIBK)
100	NaCl 5M	cationique	0	26,9
0	pH 7,4	(Hyamine 1622)	10	5,5
100	"	"	10	31,5
0	NaCl 5M	anionique	0	0
0	pH 7,4	(Manoxol O.T.)	1000	0
100	"	"	1000	26
100	"	"	2000	24,5
200	"	"	0	55
200	"	"	2000	47
400	"	"	0	108
400	"	"	2000	95
100	NH_4Cl 5M	"	0	22,3
100	pH 7	"	2000	22,3
100	"	"	10000	20

des traces de détergents cationiques de concentration supérieure à 10 µg/l.

L'extraction par un solvant organique d'un complexe contenant une espèce à doser et un élément métallique, combinée à une détermination du métal par spectrophotométrie d'absorption atomique, est donc un procédé d'analyse très général, applicable au dosage d'espèces dissoutes très variées.

CONCLUSION

L'étude que nous avons réalisée souligne l'intérêt d'associer l'extraction par solvant organique à la spectrophotométrie d'absorption atomique dans le cas du dosage des traces. Elle montre en particulier qu'il est généralement possible de rendre l'un de ces deux stades spécifiques et donc d'obtenir une détermination soumise à peu d'interférences. Les teneurs, voisines du µg/l de certains métaux dissous dans l'eau de mer (cuivre, zinc, manganèse), ont été déterminées avec une précision de l'ordre de 10% après extraction par la méthylisobutylcétone de leur complexe avec les anions chélatants pyrrolidinedithiocarbamate ou diéthyldithiocarbamate. Dans les conditions opératoires décrites, l'extraction n'est pas sélective ce qui permet de réaliser une concentration simultanée des trois métaux. L'utilisation de la spectrophotométrie d'absorption atomique rend la spécificité et la sensibilité de la méthode suffisantes pour déterminer des teneurs comprises entre 2 et 10 µg/l pour le cuivre, 2 et 16 µg/l pour le zinc et 1 et 10 µg/l pour le manganèse.

Le mode opératoire mis au point pour le dosage des détergents anioniques est fondé sur la formation de l'association d'ions orthophénanthroline cuivrique, anion détergent extractible par la méthylisobutylcétone, le cuivre étant ensuite dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique. Le procédé, sélectif au stade de l'extraction, permet le dosage de quantités comprises entre 10 et 500 µg/l avec une précision de l'ordre de 5% pour des concentrations supérieures à 50 µg/l.

La détermination des détergents non-ioniques est fondée, quant à elle, sur l'extraction d'un complexe cobaltithiocyanate d'ammonium-détergent non-ionique par un solvant apolaire, le cobalt étant ensuite dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique après transfert de solvant. Il est ainsi possible d'analyser des solutions contenant 20 à 400 µg/l de détergent avec une précision de 10% pour des concentrations supérieures à 50 µg/l.

Les différents procédés que nous avons mis au point sont des exemples d'application de la spectrophotométrie d'absorption atomique au dosage de substances très variées. Nous avons pu montrer en particulier que cette méthode rapide sensible et spécifique permet d'abaisser la limite de détection des traces d'éléments métalliques dissous mais aussi de toute substance susceptible d'être associée stoechiométriquement à un métal dans un complexe extractible.

BIBLIOGRAPHIE

1. - F. CULKIN, Chemical Oceanography, 1ère édition, Academic Press London and New York, 1965, T.1, p.122.
2. - J.P. RILEY, Chemical Oceanography, 1ère édition, Academic Press London and New York, 1965, T.2, p.395.
3. - E.D. GOLBERG, Chemical Oceanography, 1ère édition, Academic Press London and New York, 1965, T.1, p.164.
4. - T.S. WEST, Anal.chim.Acta, 1961, 25, 405.
5. - H.V. WEISS et M.G. LAI, Anal.Chem., 1960, 32, 475.
6. - M.G. LAI et H.V. WEISS, Anal.Chem., 1962, 34, 1012.
7. - J. PORTMANN et J.P. RILEY, Anal.chim.Acta, 1964, 31, 509.
8. - J.P. RILEY et D. TAYLOR, Anal.chim.Acta, 1968, 40, 479.
9. - M. KOROLEFF, Merentutkimuslait.Julk., 1950, 145, 65.
10. - T. JOYNER et J.S. FINLEY, At.Abs.Newsletters , 1966, 5,4.
11. - R.R. BROOKS, B.J. PRESLEY et I.R. KAPLAN, Anal.chim.Acta, 1967, 38, 321.
12. - E. RONA, D. HOOD, L. MUSE et B. BUGLIO, Limnol.Oceanog., 1962, 7, 201.
13. - T.J. CHOW et C.C. PATTERSON, Earth and Planetary Sci. Letters, 1966, 1, 397.
14. - G.C. WHITNACK, J.electroanal.Chem., 1961, 2, 110.
15. - G.C. WHITNACK et R. SASELLI, Anal.chim.Acta, 1969, 47, 267.
16. - J. TACUSSEL, communication au 19ème congrès du C.I.T.C.E., Detroit, 1968.
17. - W.A.P. BLACK et R.L. MITCHELL, J.mar.biol.Ass.U.K., 1951, 30, 575.
18. - R.R. BROOKS, Analyst, 1960, 85, 745.
19. - J.P. RILEY et M. TONGUDAI, Deep Sea Res., 1964, 11, 563.
20. - C. FELDMAN et T.C. RAINS, Anal.Chem., 1964, 36, 405.
21. - S.H. FONSELIUS et F. KOROLEFF, Bull.Inst.Oceanogr.Monaco, 1963, 61, 1281.
22. - J.P. RILEY, Chemical Oceanography, 1ère édition, Academic Press London and New York, 1965, T.2, p.295.
23. - B. RIVA, Rend.Seminar.Fac.Sci.Univ.Cagliari, 1966, 36, 170.
24. - J. REVEL, Cah.Oceanogr., 1969, 21, 273.

25. - R.J. ROBINSON et T.G. THOMPSON, J.mar.Res., 1948, 7, 42.
26. - J.D.H. STRICKLAND et T.R. PARSONS, Fish.Res.Bd.Can., 1960, Bull.125, p.185.
27. - D. JENKINS et L.L. MEDSKER, Anal.Chem., 1962, 34, 1111.
28. - A. HENRIKSEN, Analyst., 1965, 90, 83.
29. - E.D. WOOD, F.A.J. ARMSTRONG et F.A. RICHARDS, J.mar.biol.Ass.U.K., 1967, 47, 23.
30. - A. HENRIKSEN, Analyst, 1965, 90, 29.
31. - J. MURPHY et J.P. RILEY, Anal.chim.Acta., 1962, 27, 31.
32. - J.D.H. STRICKLAND, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 862.
33. - F.A.J. AMSTRONG, J.mar.biol.Ass.U.K., 1951, 30, 149.
34. - J.B. MULLIN et J.P. RILEY, Anal.chim.Acta., 1955, 12,162.
35. - M. BERNHARD et G. MACCHI, Proc. 1965 Technicon Symp., London, 1966, 255.
36. - K. GRASSHOFF, Proc. 1965 Technicon Symp., London, 1966 ,304.
37. - J.L. LEWIS et N.W. RAKESTRAW, J.mar.Res., 1955, 14, 253.
38. - E.T. DEGENS, J.H. REUTER et K.N.F. SHAW, Geochim. et cosmoch.Acta, 1964, 28, 45.
39. - P. CREAC'H, C.R. Acad.Sci., 1955, 240, 2551.
40. - P.M. WILLIAMS, Nature, Lond., 1961, 189, 219.
41. - J.F. SLOWEY, L.M. JEFFREY et D.W. HOOD, Geochim et cosmoch. Acta, 1962, 26, 607.
42. - M.T. TATSUMOTO, W.T. WILLIAMS, J.M. PRESCOTT et D.W. HOOD, J.mar.Res., 1961, 19, 89.
43. - L.M. JEFFREY, B.F. PASKY, B. STEVENSEN et D.W. HOOD, Advances in Organic Geochemistry, Pergamon Press, Oxford,1964, p.175.
44. - K.W. DAISLEY et L.R. FISHER, J.mar.biol.Ass.U.K. 1958, 37, 683.
45. - W.R.G. ATKINS, J.Const.int.Explor.Mer., 1957, 22, 271.
46. - K.T. MARWIN et R.R. PROCTOR, U.S. Fish Wildlife Serv., Fishery Bull., 1966, 65, 683.
47. - L.M. JEFFREY et D.W. HOOD, J.mar.Res., 1958, 17, 247.
48. - L. PROVASOLI, the Sea , 1ère édition, Interscience, New York, 1963, T.2, p.165.
49. - J.P. RILEY et D. TAYLOR, Anal.chim.Acta., 1969, 46, 307.

50. - A. WALSH, Spectrochim.Acta., 1955, 7, 108.
51. - J.W. ROBINSON, Atomic Absorption Spectroscopy, 1ère édition, Marcel Dekker, New York, 1966.
52. - W. SLAVIN, Atomic Absorption Spectroscopy, 1ère édition, Interscience, New York, 1968.
53. - G.W. MARKS, Biol.Bull., 1938, 75, 224.
54. - O. RULON, Biol.Bull., 1956, 109, 316.
55. - E.D.S. CORNER et B.W. SPARROW, J.mar.biol.Ass.U.K., 1956, 35, 531.
56. - P. BOUGIS, C.R. Acad.Sci., 1959, 249, 326.
57. - P. BOUGIS, C.R. Acad.Sci., 1961, 253, 740.
58. - H. MALISSA et E. SCHOFFMANN, Mikorchim.Acta, 1955, 1, 187.
59. - J.E. ALLAN, Spectrochim.Acta, 1961, 17, 467.
60. - J.B. WILLIS, Anal.Chem., 1962, 34, 614.
61. - E. LAKANEN, At Abs. Newsletters, 1966, 5, 17.
62. - G. SKIRROW, Chemical Oceanography, 1ère édition, Academic Press, London and New York, 1965, T.1, p.227.
63. - J. STARÝ et K. KRATZER, Anal. chim. Acta., 1968, 40, 93.
64. - M. YANAGISAWA, M. SUZUKI et T. TAKEUCHI, Anal.chim.Acta., 1968, 43, 500.
65. - H. BODE, Z. anal.Chem., 1954, 143, 182.
66. - D.C. MANNING et L. CAPACHO-DELGADO, Anal.chim.Acta., 1966, 36, 312.
67. - J.W. ROBINSON, Atomic Absorption Spectroscopy, 1ère édition, M. DEKKER, New York, 1966, p.109.
68. - B. ROSEN, Atlas des longueurs d'ondes caractéristiques des bandes d'émission et d'absorption des molécules diatomiques, 1ère édition, HERMANN et Cie, Paris, 1957.
69. - J. LONGWELL et D. MANIECE, Analyst. 1955, 80, 167.
70. - S.R. EPTON, Trans.Faraday Soc., 1948, 44, 226.
71. - E.M. SALLEE, J.D. FAIRING, R.W. HESS, R. HOUSE, P.M. MAXWELL, F.W. MELPOLDER, F.M. MIDDLETON, J. ROSS, W.C. WOELFELD et P.J. WEAVER, Anal.Chem., 1956, 28, 1822.
72. - H.L. WEBSTER et J. HALLIDAY, Analyst, 1959, 84, 552.
73. - C.P. HOGDEN, H.L. WEBSTER et J. HALLIDAY, Analyst, 1961, 86, 22.

74. - H.L. BOLTON, H.L. WEBSTER et J. HILTON, J.Inst.Sew.Purif., 1962, 4, 302.
75. - D.C. ABBOTT, Analyst, 1962, 87, 283.
76. - V.W. REID, G.F. LONGMANN et E. HEINERTH, Tenside, 1968, 5, 90.
77. - C. LE PEINTRE et L. ROMENS, C.R. Acad.Sci., 1965, 261, 462.
78. - M. MUTTER, Tenside, 1968, 5, 138.
79. - H. JEHRING, Abh.Deut.Akad.Wiss.Berlin, Kl.Chem.Geol.Biol., 1966, 6, 197.
80. - S.L. PHILLIPS, Anal.Chem., 1967, 39, 679.
81. - L. DUCRET, Anal.chim.Acta., 1957, 17, 213.
82. - R.S. DANCHIK et D.F. BOLTZ, Anal.Chem., 1968, 40, 2215.
83. - W.J. COLLINSON et D.F. BOLTZ, Anal.Chem., 1968, 40, 1896.
84. - T. KUMAMARU, Anal.chim.Acta., 1968, 43, 19.
85. - S. KIN'YA, W. HIROTO, Y. MITSUKAMI et T. NAKASHIMA, Bunseki Kagaku, 1965, 14, 213.
86. - L.G. SILLEN et A.E. MARTELL, Stability constants of Metal-Ion complexes, special Public. n°17, the Chemical Society, London, 1964.
87. - S.J. PATTERSON, J.Proc.Inst.Sew.Purif., 1966, 2, 190.
88. - C.B. SHAEFFER et D. CRITCHFIELD, Anal.Chem., 1947, 19, 432.
89. - J. OLIVER et C. PRESTON, Nature, 1949, 164, 242.
90. - D.G. STEVENSON, Analyst, 1954, 79, 504.
91. - H. GNAMM, Die Losungs und Weichmachungsmittel , 1ère édition, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, m.b.H., Stuttgart, 1941, p.330.
92. - J.A. VAN DER HOEVE, Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 1948, 67, 649.
93. - B. WURZSCHMITT, Fresenius Z.anal.Chem., 1950, 130, 105.
94. - E.G. BROWN et T.J. HAYES, Analyst, 1955, 80, 755.
95. - N.T. CRABB et H.E. PRESINGER, J.amer.Oil chem.Soc., 1964, 41, 752.
96. - R.A. GREFF, E.A. SETZKORN et W.D. LESLIE, J.amer.chem.Soc., 1965, 42, 180.
97. - J.C. SHERIDAN, E. LAU et B.Z. SENKOWSKI, Anal.Chem., 1969, 41, 247.
98. - R.A. MOSTYN et A.F. CUNNINGHAM, Anal.Chem., 1966, 38, 121.

Vu et permis d'imprimer.
BREST, le 5 Juin 1970

Le Doyen

J. QUERRE